

ADRIANO RODRIGUES DE MORAES

Estudo do crescimento e propriedades estruturais, químicas e magnéticas de heteroestruturas híbridas GaSe-Fe, ZnSe-Fe granulares e MnAs/GaAs(111) vicinal

Tese apresentada como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências pelo Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR e Doutor da Université Pierre et Marie Curie.

Orientadores

Brasil: Prof. Dr. Dante Homero Mosca

França: Dr. Victor Hugo Etgens

Curitiba

2006

**Étude de la croissance et les propriétés structurales, chimiques et  
magnétiques de structures hybrides GaSe-Fe, ZnSe-Fe  
granulaires et MnAs/GaAs(111) vicinal**

**THESE**

Présentée pour l'obtention du

Doctorat de L'Université Pierre et Marie Curie - PARIS VI

(Spécialité : Science des Matériaux)

et du

**Doctorat de l'Université Fédérale du Paraná**

par

**Adriano Rodrigues de MORAES**

**Directeurs de thèse :**

**Dante Homero MOSCA / Victor H. ETGENS**

*Soutenue le 03 mars 2006, devant le Jury :*

Rapporteurs	M. Waldemar A.A. MACEDO M. Robson FERREIRA
Examineurs	M. Marcelo KNOBEL M. José A. FREIRE M. Miguel ABBATE M. Dante Homero MOSCA M. Victor H. ETGENS

Dedico este trabalho à luta de meus pais.

Dedico muito mais do que esta obra ao meu fruto, Nicole.

E, principalmente, ao MDC da minha vida, Kátia.

## **Agradecimentos**

Talvez uma das etapas mais complicadas de todo o trabalho de redação, em minha opinião, é registrar, sem cometer injustiças, os sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

Início a lista de agradecimentos com o meu orientador Prof. Dante. Ao longo de quase dez anos de trabalho, foi uma pessoa de ânimo exemplar, paciência de monge e, acima de tudo, humanidade incomparável para com todos os que trabalham com ele. Não posso esquecer o apoio, amizade e disposição dadas pelos professores Ney, Wido, Cyro e Edílson. Todos eles contribuíram enormemente, ou pela simples troca de informações e conversas informais, ou pela disposição na obtenção de imagens de microscopia (Ney), de espectros XPS (Wido), e pelas incansáveis horas no trabalho com litografia (Cyro).

Vale ainda o agradecimento aos amigos/companheiros de trabalho na UFPR ao longo destes anos: Vilmar, Hugo, Beatriz, Juliana, Otávio, Guima, Jorge, Paulo, Alex, Itamar, Cezar, Noronha, Laiz, Renê... Agradecer o apoio de vocês é impossível.

Às amizades conquistadas no grupo “*Couches Minces et Nanostructures Hybrides de Paris*”. Ao meu orientador da parte francesa, Dr. Victor Etgens, o qual me recebeu com toda a atenção e abriu as portas de seu laboratório para meu trabalho. À Dominique pela paciência na preparação de amostras. Ao Vincent pela preparação das amostras por litografia. Ao Mahmoud pelas horas de conversa com valor inestimável (e ânimo nas horas mais difíceis). Ao Max (Massimiliano), pelo seu humor italiano animando o trabalho na França e ao amigo de última hora Franck. Ao então diretor do “*Laboratoire de Mineralogie et Crystallographie de Paris*” Bernard Capelle pela acolhida e a disponibilidade de seu laboratório e sua equipe. Ao grupo do Dr. A. Fert e ao Dr. Jean-Marie George da “*Unité Mixte de Recherche CNRS – Thales*” também pela disponibilização de seu laboratório e seu pessoal. Ao Prof. Gustavo do IF-UFRGS por disponibilizar o seu equipamento.

Ao Prof. Dr. Adilson J.A. de Oliveira e ao Paulo Souza do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar, pelas medidas de magnetometria

SQUID. A todo o pessoal do Laboratório de Óptica de raios X e Instrumentação pelas medidas de difração de raios X. Ao Centro de Microscopia eletrônica pela disponibilização do Microscópio Eletrônico de Transmissão e ao Prof. Dr. Ney Mattoso pelo treinamento dado. Ao Laboratório de Superfícies e Interfaces pelos espectros XPS, em especial ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner e aos técnicos J.L. Guimarães e J. Klein. Ao Dr. M.A.Z Vasconcellos da UFRGS pelas medidas de catodoluminescência. Aos técnicos Douglas, Ilton e Elias pela ajuda na solução de problemas.

Pelo apoio financeiro em forma de bolsas concedidas pelas instituições: CNPq, CAPES e Fundação Araucária.

**Sumário**

SUMÁRIO .....	I
RESUMO .....	II
ABSTRACT .....	IV
RESUME .....	VI
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS.....</b>	<b>3</b>
1.1 Breve histórico .....	3
1.2 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) .....	7
1.3 Interface metal/semicondutor .....	10
1.4 Spintrônica .....	12
1.5 Propriedades magnéticas .....	17
1.6 Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) .....	22
<b>CAPÍTULO 2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOPARTÍCULAS DE FE IMERSAS EM MATRIZ SEMICONDUTORA GASE.....</b>	<b>24</b>
2.1 Introdução .....	24
2.2 Experimental .....	28
2.3 Resultados e Discussões .....	30
2.4 Conclusões .....	51
<b>CAPÍTULO 3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOPARTÍCULAS DE FE IMERSAS EM MATRIZ SEMICONDUTORA ZnSe(001).....</b>	<b>53</b>
3.1 Introdução .....	53
3.2 Estudo do crescimento de ZnSe/GaAs(001) .....	54
3.3 Estudo do modo de crescimento de filmes ultra finos Fe/ZnSe(001) .....	58
3.4 Estudo de sistemas granulares de Fe imerso em matriz semicondutora ZnSe.....	66
3.5 Conclusões .....	78
<b>CAPÍTULO 4 ESTUDO DE FILMES FINOS DE MNAS EPITAXIALMENTE CRESCIDOS SOBRE GAAS(111)B VICINAL (DESALINHAMENTO 2°).....</b>	<b>80</b>
4.1 Introdução .....	80
4.2 Experimental .....	86
4.3 Resultados e discussões .....	87
4.4 Conclusões .....	98
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>99</b>
5.1 Comentários iniciais .....	99
5.2 Sistema granular GaSe-Fe .....	99
5.3 Sistema granular ZnSe-Fe .....	100
5.4 Epicamadas de MnAs sobre GaAs(111)B vicinal .....	102
5.5 Comentários finais .....	102
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>106</b>

---

**Resumo**

Neste trabalho é investigada a fabricação por Epitaxia por Feixe Molecular de três sistemas híbridos nanoestruturados compostos pela integração direta de metal ferromagnético e semiconductor. Inicialmente, é demonstrada a viabilidade da fabricação de um sistema granular híbrido composto por nanopartículas de Fe dispersas em uma camada semicondutora lamelar de GaSe que cresce epitaxialmente sobre substrato monocristalino de GaAs(111)B. Foram investigados os efeitos da variação dos parâmetros de crescimento, tais como: temperatura do substrato, concentração de Fe na amostra e taxa de crescimento. Análises estruturais revelam a formação de nanopartículas de Fe metálicas com diâmetros entre 1 nm e 25 nm. A incorporação de Fe ocorre por segregação e aglomeração, sendo induzida uma progressiva degradação estrutural pela ruptura da estrutura lamelar do GaSe. Amostras com conteúdo de 1 a 22 at. % de Fe exibem a formação de nanopartículas de Fe dispersas na camada de GaSe que preserva o seu caráter semiconductor mesmo à temperatura ambiente. Todas as amostras granulares de GaSe-Fe estudadas apresentam um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente.

Em seguida, é demonstrada a viabilidade de obter o crescimento de recobrimentos de Fe com estrutura de nanoilhas sobre epicamadas de ZnSe crescidas sobre substratos de GaAs(001) mantidos a temperaturas entre 180 °C e 240 °C. O domínio do modo de crescimento de recobrimentos com apenas algumas monocamadas atômicas de Fe sobre a superfície ZnSe(001), viabilizou a fabricação de sistemas granulares híbridos consistindo de nanopartículas de Fe, com baixa dispersão de forma e tamanho, imersas em uma camada de ZnSe cristalina. A caracterização morfológico-estrutural, das amostras granulares ZnSe-Fe, revela a existência de um conjunto de partículas fisicamente bem separadas umas das outras, com uma distribuição de volumes, cujos valores médios variam entre 30 e 50 nm<sup>3</sup>. Todas as amostras apresentam um comportamento superparamagnético acima de 40 K, com uma clara evidência de fraco acoplamento magnético interpartículas. Determinou-se uma constante de anisotropia magnética cerca de 8 vezes maior do que a constante de

anisotropia magnetocristalina observada em Fe massivo, indicando a manifestação de outras contribuições de anisotropia magnética.

Finalmente, é apresentado um estudo sobre a influência da temperatura de crescimento sobre filmes finos ( $\sim 100$  nm de espessura) de MnAs crescidos epitaxialmente sobre substratos monocristalinos de GaAs(111)B vicinais, com ângulo de desalinhamento de corte igual a  $2^\circ$ . Análise de imagens de microscopia de tunelamento por varredura revelam o fenômeno de acumulação de degraus, característico de uma superfície vicinal constituída por terraços atômicos formados em decorrência do ângulo de desalinhamento de  $2^\circ$  entre um plano cristalino (111) e a direção normal à superfície. Enquanto ambos os sistemas granulares GaSe-Fe e ZnSe-Fe investigados apresentam comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, os filmes de MnAs exibem um comportamento ferromagnético mesmo acima da temperatura ambiente, manifestando ainda uma moderada anisotropia magnética. Particularmente, os filmes de MnAs possuem potencial para aplicação em junções magnéticas planares como eletrodo magnético para injeção ou detecção de correntes polarizadas em spin.

Diversas técnicas de análise foram empregadas para caracterização desses três sistemas híbridos incluindo análise química (espectroscopia de fotoelétrons *in-situ* e *ex-situ*), análise morfológico-estrutural (difração de elétrons refletidos de alta energia, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de tunelamento por varredura e microscopia de força atômica), análise magnética (magnetometria SQUID e magnetometria de força gradiente alternante) e análise ótica (catodoluminescência).



---

**Abstract**

In this work the fabrication of three hybrid-nanostructured systems made by direct integration of ferromagnetic metal with semiconductor using molecular beam epitaxy is investigated. Firstly, the feasibility of fabrication of hybrid granular systems is demonstrated. These systems consist of Fe nanoparticles embedded in a lamellar semiconductor layer of GaSe that grows epitaxially onto GaAs(111)B single-crystal substrates. The influence of growth conditions, such as, effusion-cell temperature, Fe concentration and growth rates has been investigated. Structural analyses reveal the formation of metallic Fe nanoparticles with diameters ranging from 1 to 25 nm. The Fe incorporation proceeds by segregation and agglomeration concomitantly with a progressive structural degradation by disruption of the GaSe lamellar structure. Samples with Fe amount in the interval from 1 to 22 at. % exhibit Fe nanoparticles disperse in the GaSe lamellar layer which preserve a semiconductor character even at room temperature. All the GaSe-Fe granular samples studied exhibit a superparamagnetic behavior at room temperature.

Next, it is demonstrated the feasibility to obtain ultra-thin films of Fe on ZnSe epilayers grown onto GaAs(001) substrates helded at temperatures between 180 °C and 240 °C. The growth conditions tailoring for Fe coverages of a few atomic monolayers on ZnSe(001) surfaces made possible the fabrication of hybrid granular systems consisting of Fe nanoclusters with a narrow size and shape distribution embedded in a crystalline ZnSe layer. The ZnSe-Fe granular samples morphological and structural characterizations reveals the size distribution of Fe particles, physically well separated from each other, with average volumes ranging between 30 to 50 nm<sup>3</sup>. All the samples exhibit a superparamagnetic behavior above 40 K with a clear evidence of weak interparticles magnetic coupling. It was determined an anisotropy magnetic constant about 8 times larger than the magnetocrystalline magnetic anisotropy value, indicating that others magnetic anisotropy contributions are present in the Fe nanoparticles.

Finally, a study about the influence of the growth temperature on the MnAs films (~100 nm-thick) epitaxially grown on vicinal GaAs(111)B substrates with miscut angle of  $2^\circ$  it is shown. Analyses by scanning tunneling microscopy reveal a step bunching phenomena characteristic of a vicinal surface, which is, in general agreement with the atomic terraces formed due to a miscut of  $2^\circ$  between (111) atomic plane and normal of the surface. Whereas both granular systems GaSe-Fe and ZnSe-Fe exhibit superparamagnetic behavior at room temperature, the MnAs films are ferromagnetic even above room temperature, exhibiting a moderate magnetic anisotropy. These MnAs films have potential for technological applications in magnetic planar junctions as magnetic electrodes for injection and detection of spin polarized currents.

Several techniques have been employed to perform the characterization of the studied hybrid systems including chemical analyses (x-ray photoelectron spectroscopy *in situ* and *ex situ*), morphological and structural analyses (reflection high energy electron diffraction, x-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning tunneling microscopy, and atomic force microscopy), magnetic analyses (SQUID and alternating-gradient force magnetometries), and optical analyses (cathodoluminescence).

## **Resumé**

J'ai étudié dans mon travail de thèse l'élaboration de structures hybrides nanostructurées par Epitaxie par Jets Moléculaires ayant une application potentielle dans la spintronique. Ces structures sont formées par l'association d'un métal magnétique avec un semiconducteur. Deux types de systèmes ont été étudiés. Dans le premier, le métal magnétique forme à l'intérieur de la couche mince semiconductrice des particules nanométriques métalliques (clusters). Dans le deuxième, il est formé d'une couche mince homogène qui est en relation d'épitaxie avec le semiconducteur.

Nous avons étudié les propriétés des clusters de fer dans deux semiconducteurs, GaSe et ZnSe. Sur le premier, nous avons démontré la faisabilité d'élaborer des clusters de fer dans un semiconducteur lamellaire GaSe épitaxié sur un substrat de silicium par EJM. Dans ce contexte nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres d'élaboration sur la réponse magnétique : température du substrat, concentration de fer et vitesse d'évaporation. L'analyse des résultats montre que les nanoparticules de Fe sont métalliques, possèdent un diamètre compris entre 1 et 25 nm et que leur incorporation est produite par ségrégation puis précipitation au cours de la croissance. Nous avons toutefois constaté qu'une dégradation de la structure du lamellaire de GaSe se produit pour les fortes concentrations de fer. Nous constatons que la couche lamellaire de GaSe préserve son caractère semiconducteur indépendamment de la concentration de Fe dans la couche (de 1 à 22 %). Le fer formé un ensemble des nanoparticules dispersées dans la couche semiconductrice avec un comportement superparamagnétique à température ambiante.

Nous avons ensuite étudié les propriétés des couches ultraminces de Fe épitaxié sur ZnSe. Nous avons constaté que l'interface ne présente pas de signe de réactivité et qu'elle présente une excellente cristallinité pour des températures d'élaboration comprises entre 180°C et 240°C. Nous avons ensuite exploré le domaine des très faibles épaisseurs de fer, de quelques monocouches atomiques déposées sur la surface ZnSe(001). En dessous de 4Å, le film de fer est formé par des îlots qui ne recouvrent pas totalement la surface de ZnSe. En faisant croître ensuite le ZnSe sur ces îlots, nous réussissons à former un système formé d'une couche de clusters de fer séparé par une

couche fine et continue de ZnSe. Les clusters possèdent une faible dispersion de taille, de volume moyen entre 30 à 50 nm<sup>3</sup>, ainsi qu'une distance entre clusters uniforme. Les échantillons montrent un comportement superparamagnétique au-dessus de 40 K avec un couplage magnétique faible entre particules. Nous avons mis également en évidence une constante d'anisotropie magnétique supérieure de huit (8) fois la constante d'anisotropie magnéto cristalline du fer massif. Ce résultat indique l'existence d'autres types de contributions à l'anisotropie magnétique des nanoparticules de Fe.

Nous avons ensuite étudié le système MnAs/GaAs(111) en couches minces. Plus particulièrement, j'ai étudié l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des couches minces de MnAs épitaxié sur des substrats de GaAs désorientés de 2° par rapport à la direction de haute symétrie (111). L'analyse de la morphologie des couches par microscopie à effet tunnel a permis d'établir la présence d'un phénomène d'accumulation des marches, avec une dépendance en température de croissance. Nous avons également confirmé la présence d'une très forte influence de la vicinalité dans les propriétés magnétiques des couches de MnAs.

Les deux systèmes granulaires étudiés GaSe-Fe et ZnSe-Fe montrent un comportement super-paramagnétique typique des clusters. Avec les couches minces de MnAs nous avons un comportement ferromagnétique à température ambiante et en dessous, avec la présence d'une anisotropie magnétique induite par les marches. Il convient de rappeler que les couches de MnAs montrent un intérêt croissant sur d'éventuelles applications. De fait, le MnAs est un fort candidat pour l'injection des porteurs polarisés dans les semiconducteurs, compatible avec la technologie III-V. Il a été démontré sur des jonctions tunnel MnAs/III-V/MnAs des résultats de TMR très prometteurs, avec une polarisation au niveau de l'interface qui serait proche de 60%.

En plus des aspects de la physique très riche des systèmes hybrides pour l'électronique de spin, je me suis familiarisé dans cette étude avec plusieurs techniques d'analyse : analyse chimique (spectroscopie de photoelectrons par rayons-X *in situ* et *ex situ*), analyse morphologique-structurale (diffraction d'électrons de haute énergie RHEED, diffraction des rayons-X, microscopie électronique de transmission, microscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique), analyse magnétique

---

(magnétométrie SQUID et magnétométrie de gradient de force) et analyses optiques (cathodoluminescence).

## ***Introdução***

Esta tese de doutorado investiga a fabricação e o comportamento físico de três diferentes sistemas híbridos nanoestruturados integrados por metal ferromagnético e semicondutor, crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy – MBE). O foco do trabalho é a aplicabilidade desses sistemas híbridos na área de spintrônica, invocando a correlação entre as propriedades magnéticas e as propriedades estruturais com os mecanismos de crescimento.

Os objetivos deste estudo são: (1) demonstrar a viabilidade e o controle de fabricação de sistemas híbridos nanoestruturados com integração direta de metal ferromagnético e semicondutor, (2) caracterizar os aspectos micromorfológicos, químicos e estruturais, (3) compreender e descrever os fundamentos físicos da resposta magnética desses sistemas visando suas eventuais aplicações, (4) investigar os efeitos dos parâmetros de crescimento sobre a resposta magnética desses sistemas, (5) propor prospecções de pesquisa futuras que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos utilizando esses sistemas híbridos nanoestruturados.

Este trabalho de tese foi desenvolvido dentro de um amplo projeto de pesquisa no âmbito de uma cooperação científica franco-brasileiro apoiada pelo programa CAPES-COFECUB (Projeto no. 356/01) e também pelo CNPq, através de uma bolsa de doutorado sanduíche. A fabricação de todas as amostras e parte de suas caracterizações foram realizadas no grupo “Couches Minces et Nanostructures Hybrides” do “Institut des NanoSciences de Paris” (Université Paris VI), grupo dirigido pelo Dr. Victor H. Etgens, que é o orientador da parte francesa deste trabalho de tese. Cabe ainda dizer que nesse trabalho é dada continuidade a uma linha de pesquisa que resultou na dissertação de mestrado do autor, desenvolvida no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) da UFPR. No trabalho de mestrado, investigou-se o comportamento físico de sistemas granulares consistindo de nanopartículas de Fe imersas em filmes finos de ZnSe fabricados por métodos de deposição eletroquímica.

Esta tese de doutorado está organizada em cinco capítulos independentes. O Capítulo 1, denominado de Fundamentos, apresenta um breve histórico da pesquisa em spintrônica e um resumo sobre os fenômenos físicos mais relevantes descritos ao longo deste trabalho. Nele são descritos os efeitos da formação de uma interface metal/semicondutor, é dada uma breve descrição sobre efeitos de magnetoresistência gigante e túnel, bem como suas aplicações na área de spintrônica. Além disso, é descrito o comportamento magnético de partículas nanométricas metálicas.

No Capítulo 2 é apresentado o estudo de um sistema granular híbrido composto por nanopartículas de Fe imersas em uma matriz semicondutora lamelar de GaSe crescida sobre substrato monocristalino de GaAs(111)B. Foram preparadas amostras variando parâmetros de crescimento como temperatura do substrato e da fonte de Fe e taxa de crescimento. Foram realizadas análises químicas por Espectroscopia de Fotoelétron (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) *in situ* e *ex situ*, análises morfológico-estruturais por Difração de raios X (*X ray Diffraction* - XRD), microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) e Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), análises magnéticas por magnetometria SQUID e análises óticas por catodoluminescência.

No Capítulo 3 é estudado o modo de crescimento de filmes ultra finos de Fe (espessura nominal de camadas  $< 7\text{\AA}$ ) sobre epicamadas de ZnSe crescidas sobre substratos GaAs(001). As técnicas utilizadas para caracterização foram Difração por Elétrons Refletidos de Alta Energia (*Reflection High Energy Electron Diffraction* - RHEED), Microscopia de Tunelamento por Varredura (*Scanning Tunneling Microscopy*- STM), Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM), Microscopia de Força Atômica (*Atomic force Microscopy* – AFM) e magnetometria SQUID.

No Capítulo 4 é apresentado um estudo do crescimento de filmes finos ( $\sim 100\text{ nm}$  de espessura) de MnAs sobre superfícies vicinais de substratos monocristalinos GaAs(111). Análise por STM *in situ* e magnetometria foram empregadas para caracterizar estas amostras.

No Capítulo 5 estão relacionadas as principais conclusões obtidas a partir do estudo destes três diferentes sistemas.

# Capítulo 1 Fundamentos

## 1.1 Breve histórico

Nas últimas décadas, o estudo dos métodos de fabricação de estruturas com dimensões nanométricas tem despertado grande interesse em centros de pesquisa no mundo todo. Fundamentalmente, esta motivação é impulsionada pela necessidade de compreensão e manipulação de propriedades físico-químicas de interesse tecnológico, que normalmente não são encontradas em sistemas materiais em sua forma massiva (*bulk*) ou em estruturas de dimensões micrométricas. A cada variação de fatores, como combinação de diferentes materiais, geometria das estruturas e técnicas de fabricação utilizadas, cria-se uma nova gama de propriedades e linhas de pesquisa que podem significar flexibilidades e melhorias em resistência mecânica, criação de barreiras químicas passivadoras, respostas óticas, elétricas, magnéticas, etc<sup>1</sup>.

Este trabalho dedica uma atenção especial aos processos de crescimento e propriedades físicas de dois tipos diferentes de nanoestruturas. O primeiro tipo, tratado nos capítulos 2 e 3, são sistemas granulares com nanopartículas de Fe imersas em filmes semicondutores, e o segundo tipo, tratado no capítulo 4, são os filmes finos epitaxiais.

Tratadas de forma ampla, nanopartículas são aglomerados de dezenas a milhares de átomos (entre 2 e  $10^4$  átomos) que assumem as mais variadas formas. Dispersas ao longo de cadeias lineares, superfícies ou arranjos espaciais tridimensionais passam a ser chamados de sistemas granulares. O estudo destes sistemas granulares é motivado pelos avanços científicos e tecnológicos que já utilizam ou vislumbram aplicações de nanopartículas quando imersas em uma matriz, depositadas sobre uma superfície ou dispersas em meio líquido. Devido ao seu reduzido tamanho, as nanopartículas apresentam propriedades associadas ao comportamento quântico que são totalmente diferentes de quando o material se encontra em dimensões micrométricas ou sub-



micrométricas. Essas propriedades têm sido exploradas, como por exemplo, na coloração de vidrarias obtida a partir da incorporação de finas partículas de prata, cobre ou ouro. Como exemplo impressionante toma-se o caso de uma partícula com 13 átomos de alumínio que apresenta resposta magnética, o que não ocorre ao alumínio na sua forma massiva<sup>2</sup>. Dentre as possíveis aplicações das nanopartículas podem ser mencionadas a obtenção de diagnósticos em seres vivos e bioaplicações na área da medicina<sup>3,4</sup>, sistemas micro/nanoeletroquímicos em fluídos magnéticos<sup>5</sup>, reações catalíticas<sup>6</sup>, proteções para interferências eletromagnéticas e absorção de microondas<sup>7</sup> e mídias magnéticas de armazenamento de dados<sup>8</sup>.

Considerados, também de maneira geral, filmes finos consistem no recobrimento de uma superfície, chamada substrato, por uma fina camada de um material desejado. A sua utilização pode criar peças com fins decorativos, de dureza diferenciada e protegidas contra raios ultra-violeta, como é o caso do Cr sobre peças plásticas usadas na indústria automobilística. Dentre os vários sistemas baseados em filmes finos, pode-se citar o crescimento de diferentes materiais em camadas alternadas, ou multicamadas, que podem gerar, por exemplo, filtros de interferência ótica ou dispositivos magnetoresistivos. Agora, quando tratados em espessura da ordem de alguns nanômetros, a mudança na quantidade de monocamadas atômicas depositadas pode resultar em propriedades totalmente diferentes, que podem vir a ser tecnologicamente exploradas.

Em especial, um extraordinário exemplo de sucesso no desenvolvimento científico acompanhado de transferência tecnológica ocorre atualmente na área de magnetismo e de transporte eletrônico. Impulsionado pelo interesse da indústria de gravação magnética de alta e ultra-alta densidade, sensores e memórias magnéticas, o volume de artigos publicados descrevendo estudos voltados à compreensão e manipulação dos processos de crescimento e propriedades da combinação de metais ferromagnéticos com materiais não-magnéticos tem crescido sensivelmente<sup>9</sup>. Este crescimento teve grande impulso com a publicação do trabalho assinado por Baibich et. al.<sup>10</sup> em 1988, relatando uma variação de 80% na resistência elétrica em super-redes metálicas nanoestruturadas Fe/Cr em baixa temperatura, em relação à configuração de menor resistência. Este fenômeno recebeu o nome de

Magnetoresistência Gigante (Giant MagnetoResistance - GMR). Trabalho similar, porém com microjunções planares híbridas metal/isolante Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co, publicado por J.S. Moodera et. al.<sup>11</sup> deu um novo impulso à corrida científica relatando uma variação de 24% em 4,2 K. Neste tipo de sistema o fenômeno envolvido é chamado de Magnetoresistência Túnel (Tunnel MagnetoResistance - TMR). O estudo dos sistemas GMR e TMR gerou o desenvolvimento de um novo conceito em dispositivos, baseados não apenas em carga elétrica controlada por campos elétricos. Agora ocorre o controle e manipulação, por campos magnéticos, de uma propriedade fundamentalmente quântica: o spin eletrônico. Tal concepção, originalmente chamada de “*Magnetoelectronics*” por G.A. Prinz<sup>12</sup>, recebe atualmente o nome de “*spin-polarized electronics*” ou “*spintronics*”<sup>13</sup>. A adaptação para o português criou o jargão *spintrônica*, que será o termo utilizado para citar este fenômeno ao longo de todo o texto.

Atualmente existem muitos trabalhos publicados relatando estudos que exploram as propriedades de transporte eletrônico em sistemas GMR e TMR na geometria planar (multicamadas metálicas ou metal/isolante), granular (com nanopartículas imersas em matrizes metálicas, isolantes ou semicondutoras) e também outras geometrias como nanofios, cunhas, etc. Sistemas metálicos em multicamadas apresentam efeito GMR com variação na resistividade elétrica tipicamente da ordem de 5% a 40% a temperatura ambiente. Cálculos teóricos<sup>14,15</sup> e evidências experimentais<sup>16</sup> têm demonstrado que uma junção planar composta por uma camada isolante (I)<sup>17</sup> ou semicondutora (SC) espaçando dois eletrodos ferromagnéticos (FM/I/FM ou FM/SC/FM), chamada heterojunção, pode induzir polarização de spin na corrente elétrica que atravessa a junção, exibindo efeito TMR com 20% a 40% de variação na resistência elétrica à temperatura ambiente<sup>18</sup>. Tais materiais nanoestruturados possuem alto potencial tecnológico para desenvolvimento de dispositivos sensores e atuadores magnéticos. Xiao et. al.<sup>19,20</sup> e Berkowitz et al.<sup>21,22</sup> em 1992 apresentaram simultaneamente trabalhos distintos demonstrando a existência de efeito GMR em nanopartículas imersas em matrizes metálicas não-magnéticas. Posteriormente, Fujimori et al.<sup>23</sup> e Inoe et al.<sup>24</sup> demonstraram a existência de efeito TMR em sistemas granulares imersos em matrizes isolantes. Mais recentemente, foi confirmada a

existência de elevado efeito magnetoresistivo por partículas nanométricas de materiais ferromagnéticos imersas em matriz semicondutora<sup>25,26</sup>.

As possibilidades abertas pela criação da *spintrônica*, geraram o desenvolvimento de dispositivos sensores e atuadores com maior desempenho em sensibilidade, maior rapidez de processamento e com menor dissipação de energia durante o funcionamento. É difícil mencionar todas as aplicações envolvendo nanoestruturas GMR e TMR sem cair em alguma omissão devido ao crescente interesse em tais dispositivos. Algumas das atuais e mais importantes aplicações incluem: sensores de campo magnético, cabeçotes de leitura para disco rígido<sup>27</sup> e memórias magnetoresistivas de acesso aleatório (MRAM)<sup>12,28,29,30</sup>. A integração de materiais semicondutores em sistemas magnéticos nanoestruturados abre possibilidades interessantes para conceber novos dispositivos baseados em spin e que explorem as flexibilidades de concentração de portadores e mobilidades, bem como a polarização e coerência de spin (Figura 1-1), que pode ser sustentada por tempos próximos a  $\mu\text{sec}$  e transportada sobre distâncias micrométricas à temperatura ambiente<sup>31,32</sup>.



Figura 1-1 – O advento da “*spintrônica*” vislumbra o desenvolvimento de inúmeros dispositivos que integram a eletrônica convencional baseada em semicondutores com materiais magnéticos nanoestruturados que controlam a polarização do *spin* eletrônico durante o transporte.

O papel que a ciência de materiais desenvolve nesta área de pesquisa pode ser resumido, fundamentalmente, em encontrar sistemas metálicos ou híbridos FM-SC quimicamente estáveis, com efeitos de reação e interdifusão controláveis e que, de preferência, possam ser crescidos epitaxialmente de forma a poder ser explorado o acoplamento das bandas eletrônicas segundo as orientações cristalográficas. Interfaces de baixa rugosidade e que preservem coerência estrutural são também desejáveis para a produção de junções com dimensões laterais micro ou até sub-micrométricas, compensando a dimensão de ordem nanométrica na espessura. Não podem ser deixadas de lado as exigências que possibilitam alguma aplicação tecnológica, como estabilidade de suas propriedades físico-químicas pouco acima da temperatura ambiente<sup>33</sup> e a produção de grande número de junções sem defeitos em dispositivos de alta densidade<sup>34,35</sup>.

Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos físicos, bem como mostrado um pouco do estado-da-arte relevante para uma compreensão básica dos resultados mostrados ao longo do trabalho.

## 1.2 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)

A técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*) possui como vantagem o elevado grau de controle do processo de crescimento de estruturas cristalinas.

A técnica consiste na evaporação de elementos ultra puros, tais como Zn, Se, Ga, As, Fe, etc, a partir de células de efusão chamadas células de Knudsen. Os elementos são lentamente evaporados e, então condensados sobre uma superfície chamada substrato, aquecida a uma temperatura controlada e, possivelmente, rotacionada para uniformização do depósito. Um esquema de um sistema MBE típico é mostrado na Figura 1-2 <sup>36</sup>, onde o substrato (*substrate*) é localizado em frente a um conjunto de células Knudsen (*effusion cells*) que fornecem o feixe de elementos desejados. O ambiente em UHV é mantido por um conjunto de bombas de vácuo (*vacuum pump*). O sistema é refrigerado por nitrogênio líquido (*LN<sub>2</sub> cryopanel*) para evitar problemas gerados pelas altas temperaturas atingidas nas células de efusão.

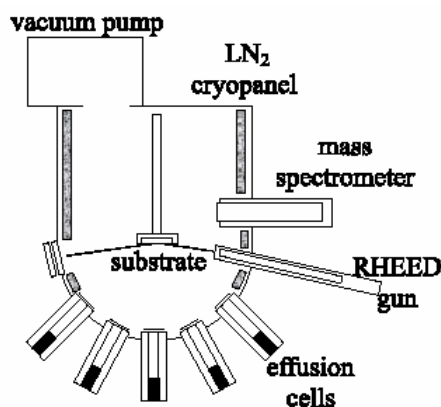


Figura 1-2 – Diagrama típico de uma câmara de epitaxia por feixe molecular (MBE)<sup>36</sup>.

O controle preciso da taxa de evaporação proporcionado por este tipo de célula, juntamente com o conjunto de bombas de vácuo, permitem a manutenção do ambiente em ultra-alto vácuo ( $\sim 10^{-10}$  Torr) da câmara, condição indispensável para o funcionamento de um MBE. A Figura 1-3 mostra um diagrama baseado na teoria cinética dos gases, relacionando três importantes parâmetros governados pela pressão na câmara durante o depósito: i) o livre caminho médio dos átomos dentro da câmara, ii) o fluxo de incidência de átomos sobre um substrato e iii) o tempo para que estes átomos formem uma monocamada sobre este substrato.

Em uma câmara de crescimento por MBE típica, a pressão interna é da ordem de  $10^{-10}$  Torr. Uma análise do diagrama mostra que esta pressão corresponde a um livre caminho médio da ordem de  $10^9$  mm, ou seja, os átomos presentes na câmara (átomos evaporados ou possíveis contaminantes) possuem probabilidade de interação a cada 1000 Km, dimensão muito superior à da câmara. Aliado a isto, a baixa quantidade de átomos presentes na câmara gera um fluxo de átomos que incidem sobre um substrato de quase  $10^{11}$  átomos/cm<sup>2</sup>s, possibilitando a formação de uma monocamada a cada 10000 s.

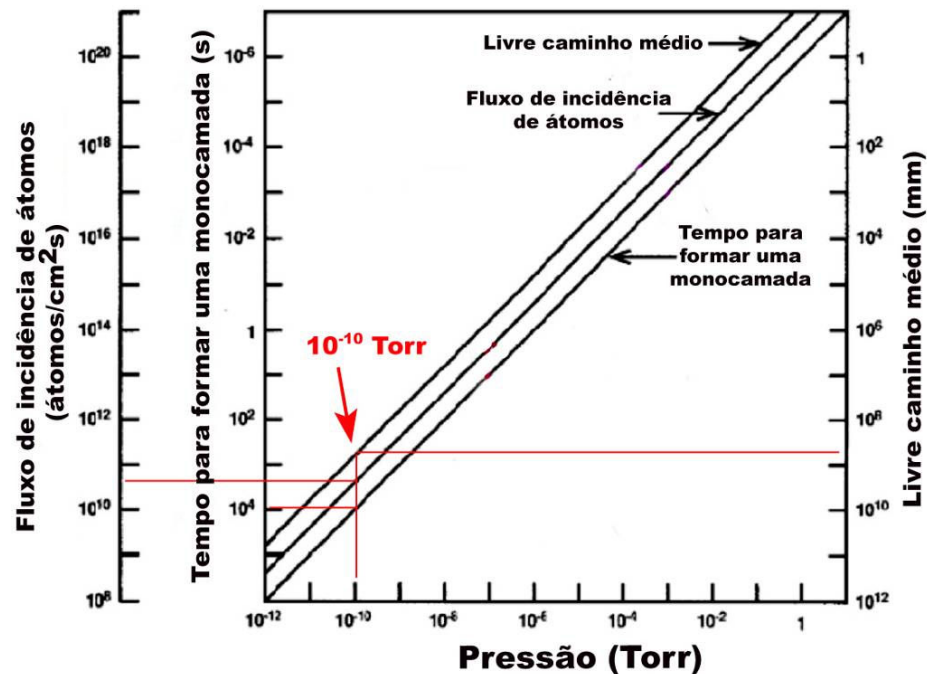


Figura 1-3 – Diagrama baseado na teoria cinética dos gases relacionando o livre caminho médio dos átomos na câmara, o fluxo de incidência de átomos sobre um substrato e o tempo para formar uma monocamada neste substrato em função da pressão interna da câmara.

Nestas condições, é possível o depósito de camadas ultra-finas do material desejado, com uma alta qualidade cristalina e uma desprezível taxa de contaminação, sobre um substrato com temperatura controlada.

Esta técnica de deposição normalmente é acoplada à técnica de análise RHEED *in situ* (RHEED gun na Figura 1-2), o que proporciona um monitoramento da espessura do filme, com um controle inferior a uma monocamada atômica, e de sua qualidade cristalina.

O equipamento existente no grupo “*Couches Minces et Nanostructures Hybrides*” é composto por um sistema híbrido de câmaras em ultra-alto vácuo ( $10^{-10}$  Torr) acopladas por linhas de transferência. Destas câmaras, duas são de crescimento, uma dedicada aos semicondutores III-V e outra dedicada aos semicondutores II-VI, contendo, cada uma, diversas células de Knudsen e equipadas com análise RHEED. As outras câmaras são igualmente interconectadas e dedicadas às análises *in situ*, como a câmara de XPS e a câmara de STM. Isso possibilita análises *in situ* durante a elaboração da amostra, sem a quebra das condições de ultra-alto vácuo.

### 1.3 Interface metal/semicondutor

Diferentes tipos de materiais apresentam diferentes distribuições de energia eletrônica, de acordo com as suas características individuais. A Figura 1-4(a) mostra dois diagramas de energia representando, simplificada, um sistema composto por um metal (M) e um semicondutor (SC). Nele é visto que, quando estes materiais não estão em contato, o metal apresenta o seu potencial eletroquímico ( $\mu_1$ ) separando as bandas de valência e condução e caracterizado pela função trabalho ( $q\Phi_m$ ). Neste caso, o semicondutor apresenta uma região proibida para estados de energia (*gap*), separando as bandas de valência ( $E_v$ ) e condução ( $E_c$ ). Seu potencial eletroquímico ( $\mu_2$ ) é característico e distinto de  $\mu_1$ . Em ambos os materiais, as bandas de energia são bem definidas e, se desconsiderarmos efeitos de superfície, sem curvaturas. Quando o contato entre os materiais é estabelecido, ocorre uma troca de elétrons na interface M/SC até que seja obtido o equilíbrio entre seus potenciais (eletro)químicos. Conforme mostrado na Figura 1-4(b), este equilíbrio gera uma curvatura das bandas de energia do semicondutor, cuja extensão espacial é definida como uma região de depleção que atua como uma barreira de potencial Schottky.

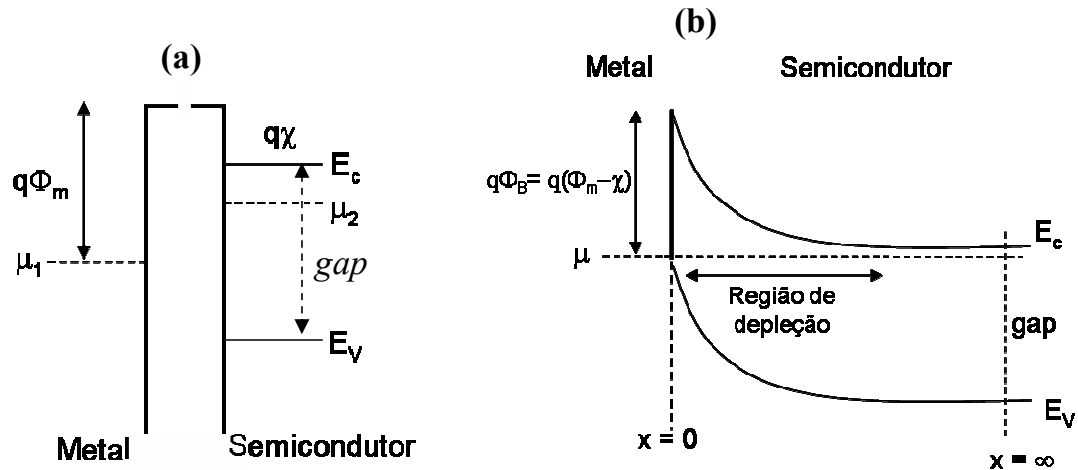
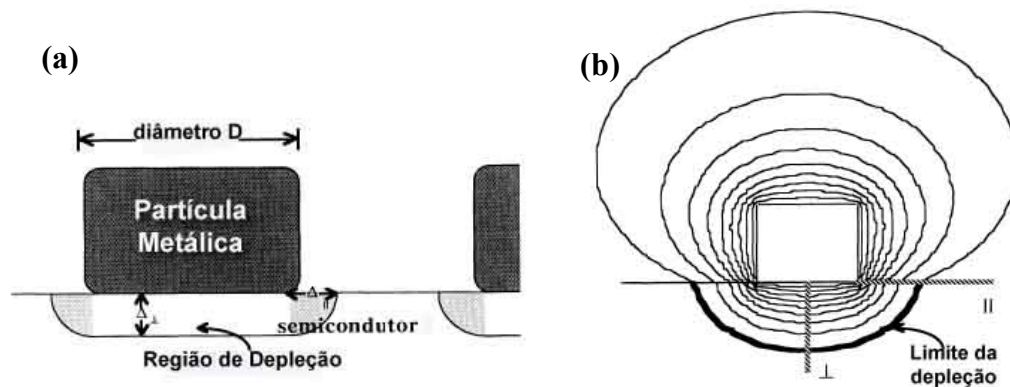


Figura 1-4 – Diagrama simplificado das bandas de energia de um metal e um semicondutor (a) quando estão separados e (b) quando estão em contato, mostrando a formação da região de depleção<sup>37</sup>.

Isto é facilmente caracterizado em um sistema consistindo de eletrodos paralelos. No entanto, Miyano et. al.<sup>38</sup> fazem uma descrição de um sistema de

partículas metálicas de dimensões nanométricas dispersas em uma superfície semicondutora. Cálculos de simulação computacional, tratando as partículas como tendo propriedades de corpo massivo, caracterizaram a forma e dimensões da região de depleção relacionando-a com a forma e dimensões das partículas; bem como, do tipo de interface M/SC (Figura 1-5). Como esquematizado na figura, pode-se prever que, quando o número de partículas cresce sobre a matriz, os limites das regiões de depleção individuais, gerados pela presença das partículas metálicas, tornam-se mais próximos uns dos outros, até a sua sobreposição. A partir desse limite (percolação das regiões com carga espacial), ocorre um acoplamento de estados de energia entre partículas. Este acoplamento cria estados de energia intermediários ao gap e localizados na matriz semicondutora, alterando as suas propriedades.



**Figura 1-5 – (a) Representação esquemática mostrando a região de depleção na interface partícula metálica/semicondutor. (b) Corte transversal de um diagrama de linhas equipotenciais geradas por uma partícula metálica cilíndrica sobre uma superfície semicondutora GaAs tipo n<sup>38</sup>.**

Outro fator importante é a formação de defeitos na interface M/SC. A presença de defeitos pode gerar estados de energia intermediários ao intervalo de energia proibida entre as bandas de condução e valência (gap) do semicondutor, chamados estados midgap ou estados de níveis profundos. O controle das condições de formação da interface é de importância fundamental para estudos de transporte eletrônico polarizado em spin, pois a alteração das propriedades do SC influencia fortemente suas propriedades físicas.



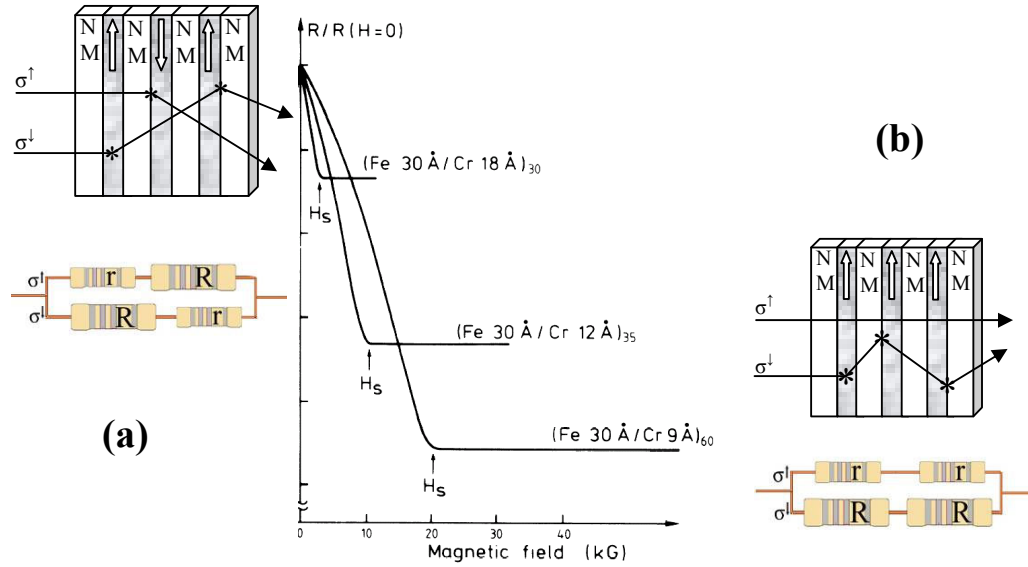
## 1.4 Spintrônica

Spintrônica ou eletrônica-de-spin é um novo campo da eletrônica, não mais baseada na mera condução de portadores de carga (elétrons ou buracos) sob influência de campos elétricos. Ela explora e usa a dependência em spin na condução em metais ferromagnéticos ou através de camadas isolantes ou semicondutoras, quando aplicadas à estruturas nanométricas tais como filmes finos ou sistemas granulares. Esta dependência em spin cria propriedades que podem ser manipuladas, como por exemplo, com a aplicação de campos magnéticos. Nesta seção serão brevemente discutidos dois fenômenos gerados a partir desta dependência em spin e que tem como base o transporte eletrônico devido à diferença nas concentrações de portadores majoritários e minoritários em eletrodos ferromagnéticos: os efeitos GMR e TMR. Embora este trabalho não apresente resultados de magnetotransporte nem a produção de dispositivos spintrônicos, em grande parte a sua motivação visa a compreensão da resposta magnética e das propriedades físicas que atuam sobre os mecanismos de magnetotransporte, pois os sistemas aqui estudados possuem grande potencial de aplicação nesta área.

### 1.4.1. Magnetoresistência Gigante (GMR)

Do ponto de vista fenomenológico, a GMR pode ser descrita através da Figura 1-6. Ela mostra o esquema de um sistema consistindo de uma multicamada metálica composta por eletrodos ferromagnéticos (FM) espaçados por material metálico não magnético (NM). Dependendo do tipo e espessura dos materiais utilizados, os eletrodos magnéticos poderão assumir uma configuração de magnetizações antiparalelas (AP) em campo magnético nulo. Fazendo passar uma corrente elétrica através da multicamada pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico, um regime estacionário de fluxo de elétrons com spins  $\sigma^{\uparrow}$  (up) e  $\sigma^{\downarrow}$  (down) estabelece-se ao longo das camadas. Os eletrodos FM, por possuírem densidades de estado de spin inerentemente assimétricas próximas ao nível de Fermi, atuam como “filtros de spin”. Por exemplo, numa configuração AP de magnetizações uniformes, as diferentes

densidades de estado de spin nos eletrodos FM ofertam estados desocupados para a população de elétrons com spins alinhados paralelamente ao vetor de magnetização local em detrimento daquela com spins antiparalelos. Sucessivamente, isto ocorrerá em todos os eletrodos FM, alternando-se a oferta de estados desocupados majoritários próximos ao nível de Fermi, dependendo sempre do estado de spin dos elétrons de condução e a orientação da magnetização dos eletrodos. A situação (a) ilustrada na Figura 1-6 representa o caso em que a multicamada encontra-se em campo magnético nulo com os eletrodos FM numa configuração AP. Nesta configuração, ambas as populações de spins sofrem forte espalhamento dependente do spin ao longo da multicamada, resultando um estado de resistência elétrica elevado. Na situação ilustrada em (b) é aplicado um campo magnético de intensidade suficiente para promover uma configuração paralela (P) das magnetizações de todos os eletrodos FM. Com isso, apenas uma população de spin dos elétrons de condução encontrará uma oferta grande de estados desocupados com idêntico estado de spin. Como consequência, a população de elétrons de condução com spin paralelo às magnetizações dos eletrodos FM irão estabelecer um estado de resistência elétrica baixa. No centro das duas figuras é mostrado um recorte dos resultados apresentados por Baibich et. al.<sup>10</sup> mostrando uma redução de até 80% na resistência elétrica na passagem da configuração AP para a P mediante a aplicação de um campo de 20 kG. O modelo das duas correntes de spin descrito acima é ilustrado através de um diagrama de resistores elétricos ( $R$  e  $r$ ) para uma tricamada elementar FM/NM/FM com configurações AP e P, conforme a descrição feita acima nas respectivas situações.



**Figura 1-6 – Esquema ilustrando a configuração das magnetizações com o respectivo esquema elétrico durante o processo de condução: (a) eletrodos FM com alinhamento antiparalelo com elevada resistência elétrica e (b) eletrodos FM alinhados paralelamente permitindo a passagem de elétrons com  $\sigma^\uparrow$ .**

Cabe mencionar que a população de elétrons de condução com estado de spin antiparalelo ao sentido da magnetização local do eletrodo FM sofre um espalhamento dependente do spin que promove a acumulação de spin ao longo das interfaces NM/FM. Uma região de magnetização metaestável forma-se nessas interfaces (sua extensão é definida através de um comprimento de difusão de spin que é da ordem de alguns nanômetros) dentro da camada NM. É esse comprimento de difusão (ou coerência) de spin que determina a observação do fenômeno da GMR somente em nanoestruturas com dimensões na escala nanométrica. Processos de relaxação de spin com a intervenção dos diversos mecanismos de interação elétron-fônon, elétron-magnon, elétron-defeitos são responsáveis pela dinâmica e balanço energético ao longo de uma multicamada. Diversos artigos de revisão abordam este complexo assunto.<sup>18, 44</sup>

#### 1.4.2. Magnetoresistência Túnel (TMR)

Com características fenomenológicas semelhantes ao GMR, o efeito TMR apresenta injeção de corrente polarizada através de uma junção composta por dois eletrodos FM separados por uma fina camada isolante (I) ou semicondutora (SC). Denomina-se, genericamente, tais junções como FM/I/FM ou FM/SC/FM. Nelas o transporte polarizado em spin pode ocorrer pelo processo de tunelamento quântico dos elétrons através da barreira de potencial, por *hopping* e tunelamento múltiplo através de estados induzidos (superfície, defeitos, impurezas, etc) no interior do gap de energia do semicondutor, ou pela injeção de elétrons diretamente na banda de condução do semicondutor (elétrons quentes ou *hot-electrons*). Um efeito TMR poderá existir se não ocorrer perda apreciável de polarização dos spins durante os possíveis processos de transferência de spin nas interfaces e propagação de spin nas camadas. Todos os processos de transporte mencionados podem resultar em um efeito TMR quando estabelecidas configurações paralelas e antiparalelas das magnetizações nos eletrodos ferromagnéticos.

A TMR depende diretamente da polarização dos eletrodos FM, com uma função do ângulo entre suas magnetizações. O modelo de duas correntes para o processo de tunelamento foi descrito por Jullière<sup>39</sup> utilizando o modelo de duas correntes proposto inicialmente por Mott<sup>40,41</sup>.

A origem microscópica do modelo de duas correntes está no tunelamento dos elétrons *s* e *d* em torno do nível de Fermi do FM. Na Figura 1-7 apresentamos um esquema representativo da densidade de estados (DOS) ao longo de uma junção FM/SC/FM nas configurações paralela e antiparalela. Devido as diferentes densidades de estado para os spins up ( $\sigma^\uparrow$ ) e down ( $\sigma^\downarrow$ ) no nível de Fermi, a probabilidade de tunelamento dos elétrons majoritários para estados de spin majoritários é maior na configuração mostrada em Figura 1-7(a) e apresenta menor resistência do que aquela que pode ser obtida na configuração mostrada em Figura 1-7 (b), onde, ora há elétrons disponíveis, mas faltam estados de mesmo spin para acolhê-los, ou ora há estados disponíveis, mas faltam elétrons de mesmo spin para ocupá-los.

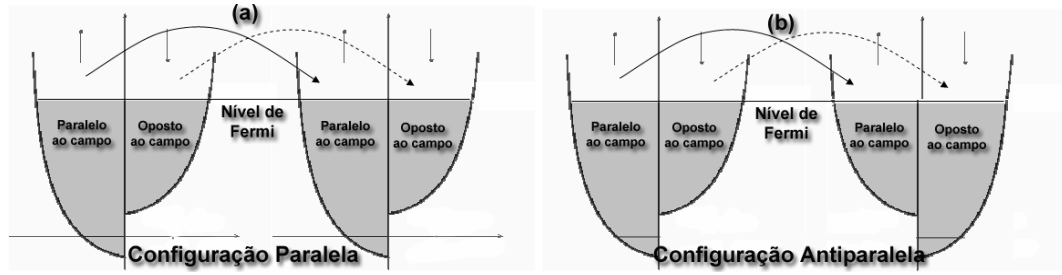


Figura 1-7 – Representação esquemática das bandas de energia de dois eletrodos FM separados por um semicondutor.

O efeito TMR, em uma junção túnel é dado pela diferença percentual entre as resistências medidas em configuração antiparalela ( $R_{AP}$ ) e paralela ( $R_P$ ). Considerando um sistema de eletrodos planares, no modelo de duas correntes de spin, as resistências são determinadas pelas polarizações ( $P_1$  e  $P_2$ ) entre os eletrodos FM:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2} \quad (1.1)$$

onde  $P_1$  e  $P_2$  são definidas em função da densidade de estado  $N_{i\sigma}(E_F)$  no nível de Fermi  $E_F$  para os elétrons túnel de spin  $\sigma$  :

$$P_i = \frac{N_{i\uparrow}(E_F) - N_{i\downarrow}(E_F)}{N_{i\uparrow}(E_F) + N_{i\downarrow}(E_F)} \quad (1.2)$$

Trabalhos teóricos apresentam cálculos demonstrando que heteroestruturas epitaxiais do tipo FM/SC/FM (SC = Si, GaAs, ZnSe) podem apresentar TMR elevada<sup>42,43,44</sup> devido a grande probabilidade que elétrons majoritários do FM sejam injetados através das interfaces FM/SC no SC em vista de um “acoplamento” mais favorável entre a sub-banda eletrônica com a polarização dos spins majoritários do FM em relação ao que ocorre entre a sub-banda eletrônica com a polarização de spin minoritário. Portanto, uma eficiente injeção de spin através da interface FM/SC e a própria condução eletrônica através do SC prevêem a preservação da polarização de spin durante a propagação através da camada semicondutora. Uma efetiva acumulação de spin (i.e., estado de magnetização de não-equilíbrio) na região junto às interfaces FM/SC é também prevista<sup>45</sup>. De fato, uma adequada resistência de contato interfacial,

oriunda da formação de barreiras de potencial na interface metal/SC, mostrou-se ser uma condição indispensável para que uma TMR elevada ocorra<sup>46</sup>.

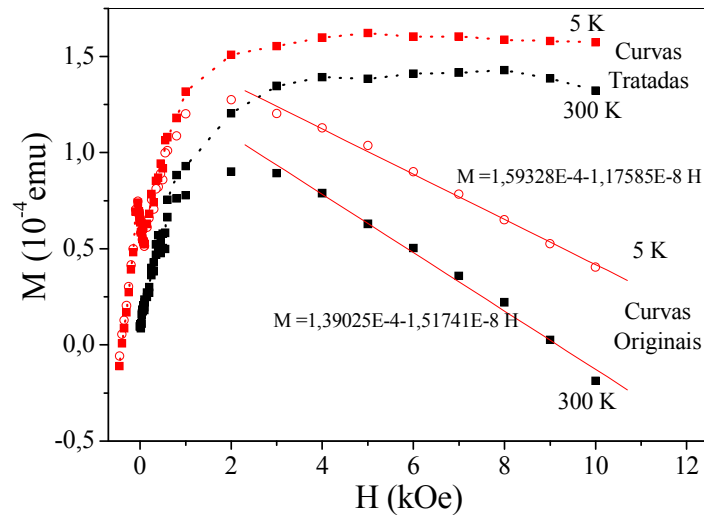
Porém resultados experimentais comumente mostram uma diminuição do momento magnético do FM<sup>47</sup> e a apresentação de um pequeno efeito TMR. Tentativas de explicação do fenômeno levam em conta a alta reatividade química dos metais de transição com semicondutores tipo Si e GaAs<sup>48,49,50</sup> gerando uma fina camada magneticamente morta na interface e/ou ainda a presença de defeitos na interface gerados durante o crescimento epitaxial<sup>51</sup>.

Inúmeros trabalhos recentes apresentam revisões completas sobre o efeito TMR, junções túnel, bem como suas aplicações<sup>33,34, 52, 53, 54, 55, 56, 57,58</sup>.

## 1.5 Propriedades magnéticas

### 1.5.1. Contribuição do substrato GaAs às curvas $M \times H$

Neste trabalho, todas as amostras foram crescidas sobre substratos GaAs, que apresenta um comportamento diamagnético quando submetido a um campo magnético externo. Ou seja, a sua susceptibilidade magnética ( $\chi^{\text{DM}}$ ) corresponde a um fator negativo multiplicando o campo magnético (H). Adicionalmente, nos Capítulos 2 e 3 foram depositados filmes de GaSe e ZnSe, que também apresentam comportamento diamagnético. De forma a facilitar a compreensão das características magnéticas dos sistemas estudados, as curvas de magnetização contra campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) serão apresentadas subtraindo-se a componente diamagnética ( $M^{\text{DM}}$ ). A Figura 1-8 mostra o procedimento realizado. Nela pode-se verificar as curvas  $M \times H$  obtidas em 5 K e 300 K onde, a componente diamagnética diminui a magnetização total a partir de  $\sim 3$  kOe, e sua contribuição pode ser obtida através dos ajustes lineares mostrados. O tratamento foi feito pela subtração dos ajustes lineares das curvas originais, resultando nas curvas tratadas mostradas com linhas pontilhadas.



**Figura 1-8 –** Curvas  $M \times H$  obtidas a partir de uma amostra granular que será estudada adiante. Na figura são mostradas as curvas originais, os ajustes lineares e as curvas tratadas que foram obtidas pela subtração dos ajustes lineares das curvas originais.

### 1.5.2. *Sistemas Granulares*

Os materiais granulares de interesse para o magnetismo consistem, normalmente, de partículas magnéticas imersas em uma matriz não-magnética metálica, isolante ou semicondutora. O interesse nesses sistemas resulta de importantes propriedades físicas que motivam muitos estudos, principalmente visando sua aplicabilidade em meios de gravação magnética.

O comportamento magnético das partículas varia de acordo com o seu tamanho. Em especial, apresentam diferentes mecanismos de reversão da direção de magnetização sob ação de um campo magnético. Para partículas “grandes” (tipicamente maiores do que 20 nm para o Fe), a organização magnética ocorre pela formação de multidomínios, cujo alinhamento sob campo magnético se dá pelo deslocamento das paredes de domínios, como nas amostras volumosas. Quando uma partícula ferromagnética tem suas dimensões reduzidas abaixo de certo tamanho crítico, torna-se energeticamente desfavorável a manutenção de domínios magnéticos. É favorecida a formação de um monodomínio (diâmetro inferior a 20 nm no caso do Fe<sup>59</sup>), ou seja, todos os momentos magnéticos da partícula tornam-se orientados em uma mesma direção. A magnetização do monodomínio assume uma orientação preferencial determinada pela anisotropia magnética, a qual está relacionada à forma

da partícula, aos eixos cristalinos, aos estados eletrônicos superficiais e aos eventuais campos de tensão magnetoelásticos. Abaixo deste limite, a partícula passa a apresentar propriedades físicas peculiares e muito interessantes.

Por exemplo, se a energia térmica da partícula de volume  $V$ , dada pelo produto entre a constante de Boltzmann ( $k_B$ ) e a sua temperatura ( $T$ ), for inferior à sua energia de anisotropia magnética efetiva  $KV$ , sendo  $K$  a constante densidade de anisotropia magnética efetiva, ela acaba aprisionada no chamado estado bloqueado, comportando-se globalmente como um ferromagneto. À medida em que a partícula é excitada térmicamente, seu momento magnético começa a oscilar em torno da orientação inicial. Quando sua energia térmica tornar-se superior à de anisotropia  $KV$ , seu momento magnético tende a flutuar espacialmente e temporalmente de forma aleatória, comportando-se como um paramagneto. Porém, o momento magnético de cada partícula monodomínio é enorme (proporcional ao número de magnetons de Bohr por átomos contidos), o que levou Bean e Livingston<sup>60</sup> a criarem a denominação *superparamagnetismo*, hoje usual para descrever o comportamento magnético de um sistema de partículas magnéticas monodomínios, a rigor não interagentes.

Na presença de campo magnético externo ( $H$ ), um conjunto de  $N$  partículas idênticas não interagentes, cada uma com momento magnético  $\mu$  e volume  $V$ , em equilíbrio térmico, comporta-se no estado superparamagnético de acordo com a função de Langevin ( $L$ ):

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (1.3)$$

onde  $M_s = N\mu$  é a magnetização de saturação.

Para um conjunto de partículas com uma distribuição de momentos magnéticos  $f(\mu)$ , devemos somar as contribuições de cada momento magnético da seguinte forma:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (1.4)$$

Nesta relação superpõe-se as contribuições magnéticas de toda a distribuição de momentos magnéticos presente no sistema, sendo possível obter-se um valor médio de



momento magnético ( $\langle \mu \rangle$ )<sup>61,62</sup> representativo da função distribuição. O momento magnético médio das partículas é relacionado com o seu volume por.

$$\langle \mu \rangle = M_s \langle V_m \rangle \quad (1.5)$$

onde  $\langle V_m \rangle$  será chamado de volume magnético médio.

O comportamento magnético das amostras inclui, em geral, além da componente superparamagnética ( $M^{\text{SPM}}$ ), uma pequena resposta ferromagnética ( $M^{\text{FM}}$ ) constante superposta. Esta componente ferromagnética pode ser devida à eventual presença de partículas com diâmetros maiores que 20 nm (tamanho crítico para a formação de monodomínios de  $\text{Fe}^{63}$ ) ou grupos de pequenas partículas eventualmente bloqueadas ou acopladas ferromagneticamente<sup>64,61,65</sup>, que podem levar ao aparecimento de um comportamento ferromagnético de aglomerados (*cluster ferromagnetism*). Assim, uma expressão geral para a resposta magnética de um sistema de partículas magnéticas nanométricas pode ser escrita como:

$$M(H) = M^{\text{SPM}} + M^{\text{FM}} \quad (1.6)$$

$$M(H) = p \cdot \left[ \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] + FM \quad (1.7)$$

sendo  $p$  um fator de peso da componente superparamagnética.

Este tratamento será utilizado nos Capítulos 2 e 3 para determinação de  $\langle \mu \rangle$  do conjunto de partículas para cada amostra estudada. Então será empregada a equação 1.5 para a obtenção de uma estimativa do volume magnético médio ( $\langle V_m \rangle$ ).

Nos estudos de magnetização, os tempos de relaxação magnética são importantes tanto do ponto de vista prático (gravação por exemplo), como do ponto de vista fundamental. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula é descrito pela lei de Néel- Arrhenius:

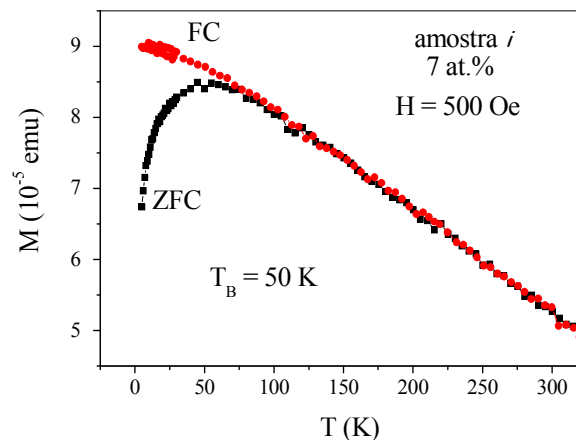
$$\tau = \tau_0 e^{E/kT}$$

onde  $E = KV$  é a energia de ativação,  $K$  é a constante de anisotropia magnética efetiva e  $V$  é o volume da partícula,  $E$  é a barreira de energia que tem que ser vencida para que a partícula inverta a magnetização. Para partículas com tamanho abaixo do tamanho

crítico, o tempo de relaxação é curto, dando origem a uma magnetização não estável, característica do estado superparamagnético.

A temperatura, abaixo da qual as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam, é chamada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e, tipicamente pode ser determinada por medidas de magnetometria, através do “*protocolo zero field cooling*” (ZFC) – “*field cooling*” (FC). Nestes procedimentos, a amostra é resfriada, então é submetida a um campo magnético muito inferior ao necessário para a saturação do sistema. A seguir, são realizadas medidas de sua magnetização conforme é aquecida. Ao chegar à determinada temperatura, tipicamente 300 K, ela é novamente resfriada.

A Figura 1-9 mostra uma curva de  $M \times T$  típica de um sistema granular, obtida em protocolos ZFC e FC. Nela, a irreversibilidade magnética, caracterizada pela separação entre as curvas ZFC e FC, indica a presença de um conjunto de partículas magnéticas nanométricas não interagentes. A temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) é determinada pela presença do máximo na curva ZFC que, no caso, corresponde a aproximadamente 50 K. Na figura é possível identificar dois regimes de comportamento magnético da amostra: abaixo de 50 K a amostra encontra-se no estado bloqueado e comporta-se como um ferromagneto. Acima de 50 K, a amostra encontra-se no estado superparamagnético.



**Figura 1-9 – Curvas de  $M \times T$  em protocolo ZFC-FC de uma amostra granular que será estudada posteriormente.**

Para tempos de relaxação e de medida típicos ( $\sim 10^{-9}$  s e 1000 s, respectivamente),  $T_B$  pode ser relacionado com o volume das partículas de acordo com:

$$T_B \approx \frac{KV}{25k_B} \quad (1.8)$$

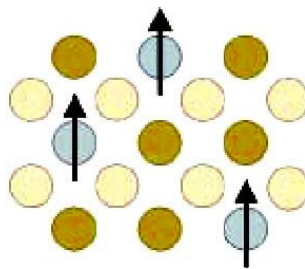
onde, a partir daí é possível se obter a constante de anisotropia efetiva da amostra.

Neste trabalho, assumiremos com base nas análises químico-estruturais que  $M_s = 1710 \text{ emu/cm}^3$ , que é o valor da magnetização de saturação do Fe massivo em 298K<sup>66</sup> e a equação 1.5 será utilizada para estimar o volume magnético médio das partículas e a equação 1.8 será utilizada para determinar a constante de anisotropia efetiva das partículas nos dois sistemas granulares.

Inúmeros textos mais completos didaticamente<sup>67,68,69</sup> apresentam cálculos e discussões mais detalhadas<sup>61,70,71,72</sup> sobre a origem e as características do superparamagnetismo.

## 1.6 Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)

Basicamente, a geração de semicondutores magnéticos diluídos (*Diluted Magnetic Semiconductor* -DMS) se dá pela introdução de elementos magnéticos em semicondutores não magnéticos (Figura 1-10). O sistema resultante tem a capacidade de exibir propriedades ferromagnéticas e semicondutoras ao mesmo tempo.



**Figura 1-10 – Exemplo de uma estrutura magnética DMS<sup>73</sup>. Ela pode ser considerada uma liga com propriedades entre semicondutor não-magnético e um elemento magnético.**

Um exemplo típico é o estudo de heteroestruturas baseadas em semicondutores II-VI e III-V, como CdTe, ZnSe e GaAs, em que seus cátions são substituídos por íons, por exemplo Mn.

As interações magnéticas em DMS variam de acordo com o sistema estudado. Em sistemas II-VI, as interações são dominadas por troca antiferromagnéticas entre os spins Mn, que resultam em comportamentos do tipo paramagnético, antiferromagnético ou spin-glass. Em sistemas do tipo (Ga,Mn)As, acredita-se que o ferromagnetismo tenha origem em interações do tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY).

Em adição ao tipo de sistema utilizado, as suas propriedades magnéticas ainda podem ser alteradas pela concentração de elemento magnético introduzido no semicondutor. Com isso abrem-se inúmeras possibilidades para a produção de dispositivos óticos e elétricos que explorem fenômenos não existentes em semicondutores não-magnéticos convencionais, para a aplicação em spintrônica.

Porém, para se tornar real a produção de tais dispositivos, torna-se necessário o crescimento de sistemas altamente estruturados que mantenham suas propriedades ferromagnéticas a temperaturas superiores à ambiente, ou seja, elevada temperatura de Curie ( $T_c$ ). Neste sentido, trabalhos teóricos sugerem que a dopagem de ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe com V ou Cr podem gerar sistemas com elevada  $T_c$ .

Importantes trabalhos apresentam revisões detalhadas sobre as aplicações, teoria e desenvolvimento de sistemas baseados em DMS<sup>58, 73</sup>.

# Capítulo 2

## Estudo das propriedades de nanopartículas de Fe imersas em matriz semicondutora GaSe

### 2.1 Introdução

A utilização de materiais semicondutores lamelares em sistemas magnéticos nanoestruturados tem atraído muitos esforços em pesquisa, na tentativa de manipulação e aproveitamento de suas propriedades físicas e químicas. Dentre as aplicações atualmente exploradas em semicondutores lamelares podem-se mencionar dispositivos de memória<sup>74</sup>; células solares<sup>75,76,77</sup>; óptica não linear<sup>78,79,80,81</sup> ou como candidatos a baterias de estado sólido<sup>82</sup>. Em especial, o interesse sobre GaSe tem sido alavancado pelas suas propriedades de óptica não linear, particularmente na região do infra-vermelho.

Semicondutor apolar composto por elementos das famílias III-VI da tabela periódica, o GaSe pode ser descrito pelo empilhamento de lamelas ou folhas contendo camadas atômicas na sequência Se-Ga-Ga-Se (Figura 2-1(a)). Cada átomo de Ga possui ligação do tipo iônico-covalente com um átomo da mesma espécie e com três átomos de Se, localizados acima e abaixo da sua camada. Essa configuração de ligações entre os átomos de Ga e Se faz com que uma camada atômica Se-Ga-Ga-Se não apresente ligações pendentes. Com isso, a ligação entre os átomos de Se de camadas adjacentes ocorre via forças de van der Waals, formando uma estrutura altamente anisotrópica, similar à mica (Figura 2-1(b)).

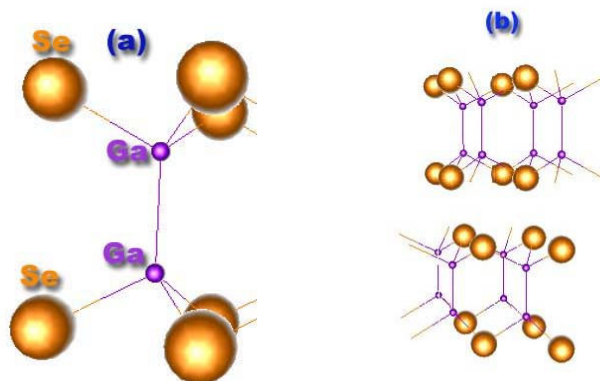


Figura 2-1 – (a) Representação da composição de uma camada de GaSe e (b) formação de lamelas via interação de van der Waals entre os átomos Se de camadas subjacentes. Na figura são representados átomos de Se e Ga sem rigorosa relação entre seus tamanhos<sup>84</sup>.

Estruturalmente, o GaSe pode ser crescido apresentando 4 polítipos diferentes que dependem diretamente da forma como ocorre o empilhamento das lamelas. Os polítipos  $\beta$  e  $\epsilon$  apresentam células unitárias com  $C_\beta = 15,995 \text{ \AA}$  e  $C_\epsilon = 15,919 \text{ \AA}$ , e pertencem ao grupo espacial P-6m2 e P6<sub>3</sub>/mmc, respectivamente compostas pelo empilhamento de 2 lamelas (Figura 2-2 (a) e (b)). O polítipo  $\delta$ , com  $C_\delta = 31,990 \text{ \AA}$ , necessita de 4 lamelas para compor uma célula unitária do grupo espacial P6<sub>3</sub>mc (Figura 2-2(c)). Com predominância no crescimento em filmes finos por MBE<sup>83</sup>, o polítipo  $\gamma$  possui 3 lamelas em uma célula unitária com  $C = 23,91 \text{ \AA}$  (Figura 2-2 (d))<sup>84</sup>.

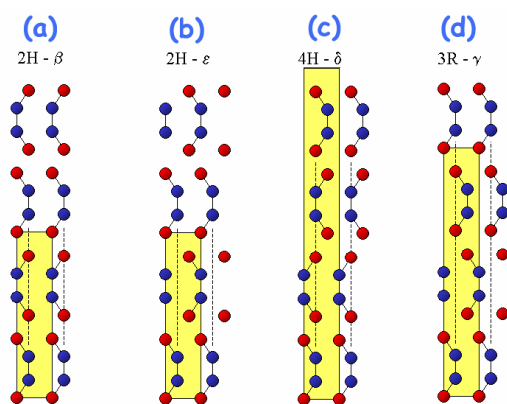


Figura 2-2 – Representação mostrando a disposição dos átomos de Ga e Se formando as lamelas Se-Ga-Ga-Se. De acordo com o empilhamento dos átomos, estas lamelas se arranjam em diferentes células unitárias de GaSe, apresentando os polítipos (a)  $\beta$ , (b)  $\epsilon$ , (c)  $\delta$  e (d)  $\gamma$ <sup>84</sup>.

O crescimento epitaxial de monocristais lamelares, como o GaSe, sobre outro semicondutor lamelar é chamado de Epitaxia de van der Waals (van der Waals Epitaxy – VDWE). Se o crescimento ocorrer sobre um semicondutor não lamelar a epitaxia é chamada do tipo quase van der Waals (QVDWE)<sup>85</sup>. Tais processos têm sido estudados sobre substratos de WSe<sub>2</sub><sup>86</sup>, MoSe<sub>2</sub><sup>87, 88, 89</sup>, InSe<sup>90, 91, 92</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>93</sup> e principalmente sobre Si(111)<sup>94, 95, 96, 97</sup> e GaAs(111)<sup>98, 99</sup>.

Monocristais de GaAs(111) são definidos em dois tipos, de acordo com o átomo encontrado na superfície apresentando ligações pendentes. O tipo A possui terminação superficial com Ga e o tipo B com átomos de As.

QVDWE foi muito utilizada sobre GaAs(111) e Si(111), principalmente em processos de passivação de superfícies. A característica lamelar do GaSe, discutida anteriormente, possibilita o crescimento de filmes sem a presença de tensões mecânicas originadas pela epitaxia. Rumaner<sup>99</sup> et. al demonstraram que durante o crescimento sobre GaAs(111)A, átomos de Se ligam-se diretamente na superfície terminada em Ga, e a passivação sobre GaAs(111)B ocorre pela substituição dos átomos superficiais de As por átomos Se. Em ambos os casos, a monocamada imediatamente acima da superfície “passivada” do substrato cresce mantendo apenas ligações do tipo van der Waals. Isto é, a primeira lamela de GaSe forma-se sobre o substrato, não sob a condição de formação de uma heteroestrutura mas de homoeestrutura, que guarda apenas uma relação conformacional com a superfície reconstruída do substrato, sem qualquer tensionamento mecânico, conforme esquema da Figura 2-3. Com isso, apesar de apresentar um parâmetro de rede muito diferente do GaAs(111) (aproximadamente 6%), o filme de GaSe apresenta relaxação mecânica para seu próprio parâmetro logo a partir da segunda lamela.

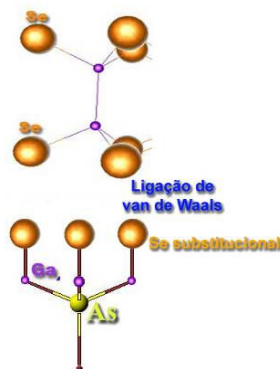


Figura 2-3 – Representação esquemática da ligação de Se ao Ga superficial, seguida pela formação de lamelas ligadas por forças de van der Waals<sup>84</sup>.

A co-deposição de um cristal GaSe com Fe, visando a formação de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , pode resultar na criação de um semicondutor magnético diluído (DMS) para  $x < 0,05$ , apresentando comportamento magnético consistente com *paramagnetismo de Van Vleck*<sup>100</sup>. Para valores de  $x > 0,05$  é esperada a segregação de Fe em partículas de dimensões nanométricas (nanopartículas) formando o que será denominado  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$ <sup>101</sup>.

Em princípio, a incorporação de nanopartículas de Fe na estrutura lamelar do GaSe, pode ocorrer pela sua intercalação na região entre as lamelas, devido à fraca interação de van der Waals (Figura 2-4(a)). Outra possibilidade importante é que o crescimento do Fe force a formação das lamelas em torno das partículas, quebrando a integridade lateral do cristal (Figura 2-4(b)).

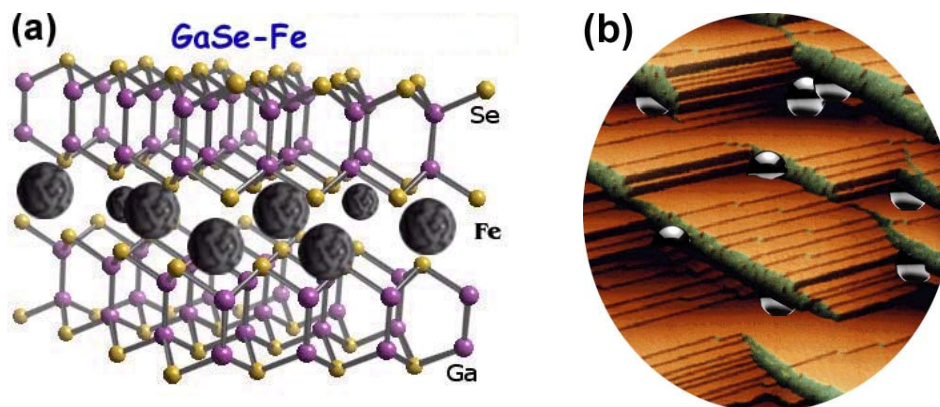


Figura 2-4 – Representação esquemática de nanopartículas metálicas de Fe (a) intercaladas na região entre duas lamelas GaSe<sup>102</sup> e (b) incorporadas de forma a quebrar a integridade lateral do cristal.



Os maiores problemas normalmente encontrados na interface ferromagneto/semicondutor são a alta reatividade e grande interdifusão mútua que geram compostos intermediários, muitas vezes indesejáveis, alterando as propriedades magnéticas, semicondutoras e de transporte elétrico do sistema. Devido à ausência de ligações pendentes entre as lamelas do GaSe, não são encontradas evidências da formação desses compostos à temperaturas próximas da ambiente<sup>103</sup>.

A proposta deste capítulo é estudar a formação de nanopartículas de Fe imersas em uma matriz semicondutora GaSe, epitaxialmente crescidos por MBE sobre substratos GaAs(111)B. Fundamentalmente, pretende-se compreender como a variação dos parâmetros de crescimento envolvidos afeta a formação do sistema granular, ou a formação de um DMS.

## 2.2 Experimental

As amostras  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x/\text{GaAs}(111)\text{B}$  foram preparadas por MBE no grupo “*Couches Minces et Nanostructures Hybrides*” do INSP. Um dos integrantes do grupo, o Dr. Mahmoud Eddrief possui uma longa experiência na elaboração deste tipo de sistema lamelar.

Foram utilizados wafers comerciais de GaAs com orientação cristalográfica de crescimento na direção (111) e superfície rica em As dita do tipo B, ou seja, GaAs(111)B. Após a desorção do óxido, uma fina camada tampão (*buffer*) de GaAs foi depositada. Em seguida, uma camada GaSe foi crescida com uma espessura de aproximadamente 6 nm ( $\sim 7\frac{1}{2}$  lamelas), em uma temperatura de substrato de aproximadamente 640 K. Esta camada tem o objetivo de garantir uma completa relaxação da estrutura e limitar a interdifusão e conseqüente reação do Fe com o substrato de GaAs formando compostos intermediários<sup>104</sup> (camada passivadora). Em seguida iniciou-se o depósito de diversas epicamadas (camadas mantendo a mesma relação epitaxial da formação de GaSe, segundo o RHEED), de  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  com estequiometria controlada por XPS entre  $0,05 < x < 0,20$ . As amostras foram crescidas

com temperatura de substrato controlada entre 470 K e 660 K sob pressão parcial Ga/Se fixada em 8:10

$$\begin{aligned} T_{\text{Ga}} &= 1050 \text{ K} & P_{\text{Ga}} &= 5,4\text{-}5,6 \cdot 10^{-7} \text{ Torr} \\ T_{\text{Se}} &= 390 \text{ K} & P_{\text{Se}} &= 3,6\text{-}4 \cdot 10^{-7} \text{ Torr} \end{aligned}$$

De acordo com calibrações realizadas através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em secção transversal, estas condições mantêm taxas de crescimento de 1.1 nm/min e 0.55 nm/min<sup>105, 106</sup>. A concentração de Fe nas amostras foi controlada pela variação da temperatura da célula de Fe ( $T_{\text{Fe}}$ ). Os parâmetros de crescimento mais relevantes estão listados na Tabela 2-1.

**Tabela 2-1 – Condições de crescimento utilizadas para a preparação de heteroestruturas  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  sobre substratos de GaAs(111)B.**

Amostra	$(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$			
	$T_{\text{sub}}$ (K)	$T_{\text{Fe}}$ (K)	Taxa de crescimento (nm/min)	espessura (nm)
<i>a</i>	660	1673	1,1	22
<i>b</i>	655	1623	1,1	22
<i>c</i>	625	1653	1,1	22
<i>d</i>	625	1693	1,1	22
<i>e</i>	555	1703	1,1	22
<i>f</i>	475	1693	1,1	33
<i>g</i>	475	1653	1,1	33
<i>h</i>	555	1723	1,1	33
<i>i</i>	555	1673	1,1	33
<i>j</i>	650	-	1,1	-
<i>k</i>	650	-	1,1	-
<i>l</i>	623	1723	1,1	22,5
<i>m</i>	623	1723	0,55	22,5
<i>n</i>	650	-	0,55	-

Resumidamente, as amostras *j* e *k* foram crescidas somente com a camada passivadora GaSe sob uma taxa de crescimento de 1.1 nm/min, enquanto as amostras *m* and *n* foram crescidas sob uma taxa de 0.55 nm/min, sendo a amostra *n* possui apenas a camada GaSe passivadora. Em seguida, as amostras foram recobertas por 10 nm de ZnSe amorfo para sua proteção à exposição ao ar. A Figura 2-5 mostra um esquema representando os processos de crescimento do filme.

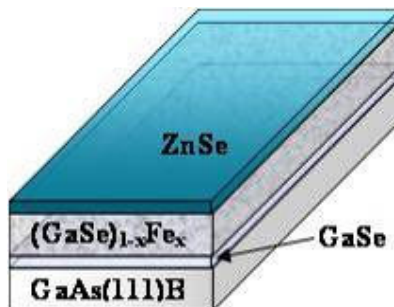


Figura 2-5 - Esquema mostrando a seqüência de crescimento de filmes finos ZnSe/(GaSe)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>/GaSe sobre um substrato GaAs(111)B

## 2.3 Resultados e Discussões

### 2.3.1 *Análise química de superfície (XPS)*

A análise de composição química elementar superficial foi realizada por XPS com radiação de Mg K<sub>α</sub> (hν = 1253,6 eV) não monocromatizada, com a melhor resolução do analisador (~0,8 eV) e uma sensibilidade química de aproximadamente 1at%.

#### 2.3.1.1 *Análise in situ*

Primeiro, foram obtidos espectros XPS *in situ*, durante o processo de crescimento das amostras *a* até *e*, sobre o substrato de GaAs, após a formação de 5 nm da camada passivadora GaSe e após o crescimento de 22 nm do filme (GaSe)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>. Chamamos aqui de medida *in situ* quando a mesma é realizada numa determinada etapa do processo de crescimento. O crescimento é interrompido e a amostra é

transferida, sempre em ultra-alto vácuo, para a câmara XPS. Após a medida, a amostra pode ser re-introduzida na câmara de crescimento e o processo de crescimento ser retomado.

Nas Figura 2-6(a) e (b) são mostrados espectros XPS coletados da amostra  $c$  ( $T_{\text{sub}} = 625$  K e  $T_{\text{Fe}} = 1653$  K), onde aparece a evolução química dos átomos de Ga, Se, As e Fe (os espectros estão deslocados no eixo da intensidade para melhor visualização). Na primeira curva inferior vê-se, claramente, a presença dos sinais de fotoemissão relativos aos níveis de energia de caroço eletrônico As-3d<sub>5/2</sub> e Ga-3d<sub>3/2,5/2</sub> do substrato de GaAs. Após o crescimento da camada passivadora de GaSe, com 5,5 nm de espessura, o espectro evolui, caracterizado pelo desaparecimento do sinal fotoelétrico associado ao As-3d<sub>5/2</sub> e um deslocamento para maior energia de ligação do Ga-3d<sub>3/2,5/2</sub>, acompanhado pelo surgimento do pico relativo ao fotoeltron Se3d<sub>5/2</sub>. Essa evolução dos espectros é associada à presença dos dois compostos GaAs + GaSe. Os espectros obtidos após o crescimento do filme (GaSe)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> revelam o deslocamento do pico relativo ao Ga-3d<sub>3/2,5/2</sub>, para uma energia de ligação maior ainda, concomitante com o surgimento do sinal fotoelétrico do Fe-2p<sub>3/2</sub> e Fe-2p<sub>1/2</sub> apresentado na Figura 2-6(b). O sinal presente em ~ 46,5 eV nas medidas feitas após o crescimento de GaSe e (GaSe)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> são associados com a radiação K<sub>α2</sub>, oriunda do fato de que o feixe não é monocromático.

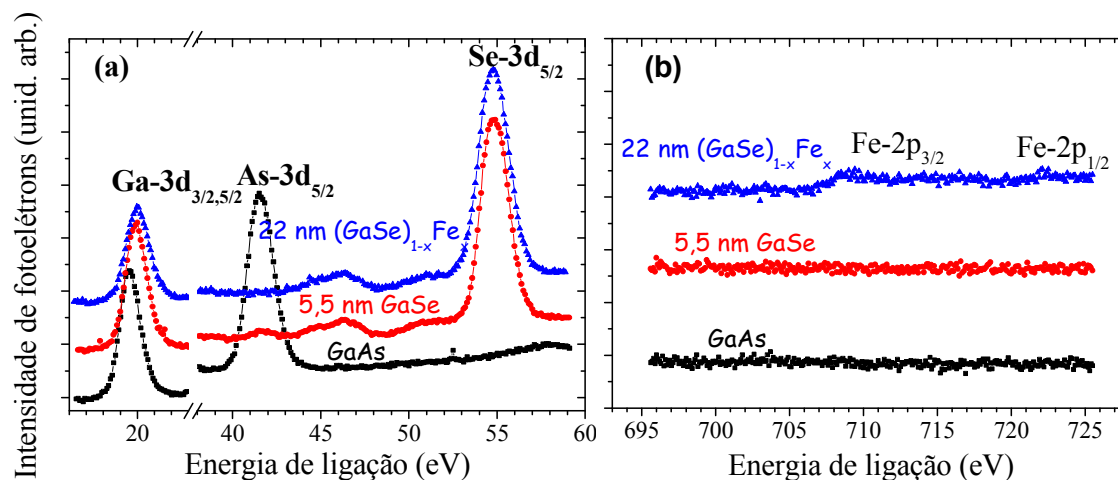


Figura 2-6 – Evolução dos espectros XPS (a) Ga-3d<sub>3/2,5/2</sub>, As-3d<sub>5/2</sub>, Se-3d<sub>5/2</sub> e (b) Fe-2p<sub>3/2,1/2</sub> medidos *in situ*.

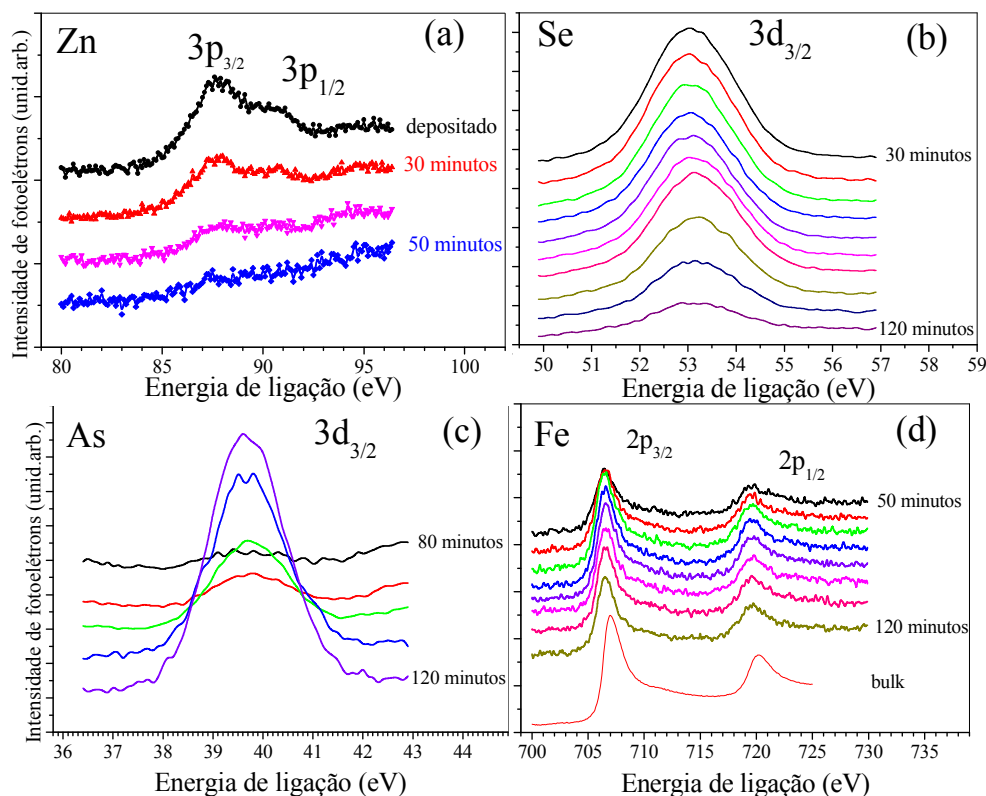
### 2.3.1.2 *Análise ex situ*

Após o recobrimento com a camada de ZnSe amorfo, as amostras foram transportadas para análises XPS *ex situ*, realizadas em um sistema comercial VG Microtech (ESCA3000) com uma pressão base de  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar e um analisador de energia semi-hemisférico com 9 detectores tipo channeltron, mantida a abertura do sistema de lentes eletrostáticas em um ângulo de  $45^\circ$  em relação à superfície da amostra. O ESCA3000 é equipado com um canhão de íons  $\text{Ar}^+$  (3 a 5 keV, 5  $\mu\text{A}$ ) usado para desbaste controlado da superfície do filme, possibilitando a obtenção de um perfil de composição em função da profundidade na amostra, ou seja, da sua espessura a partir de sua superfície. Calibrações realizadas anteriormente em filmes ZnSe, mostram que os parâmetros usados correspondem a uma taxa de desbaste de aproximadamente 0,2 nm/min. Foram coletados espectros sobre a superfície sem nenhum tipo de limpeza, seguidos de um desbaste de 30 minutos e, a partir daí, colhendo espectros em intervalos de 10 minutos.

#### Análise qualitativa

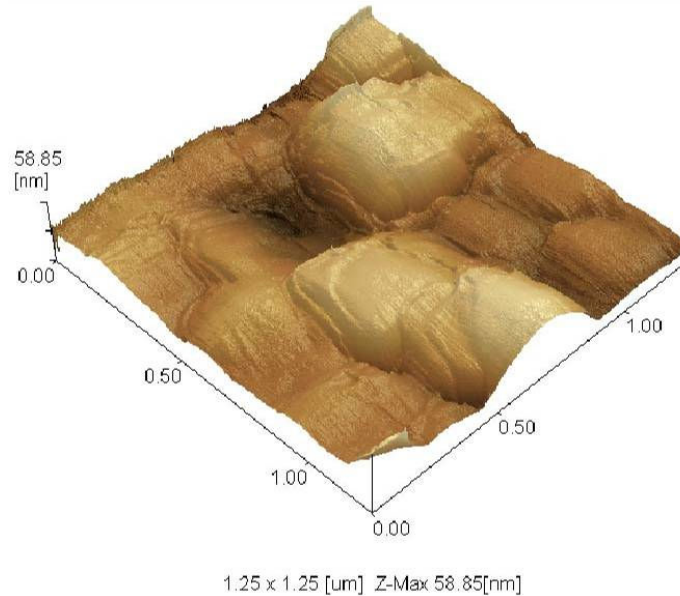
A Figura 2-7(a) mostra o espectro XPS do  $\text{Zn}3p_{3/2,1/2}$  relativo à fina sobrecamada ZnSe, a qual desaparece completamente após 50 minutos de desbaste, que, considerando a taxa de 0,2 nm /min, corresponde a espessura esperada de 10 nm. A Figura 2-7(b) mostra a evolução do espectro XPS do  $\text{Se}3d_{3/2}$ . Não é possível observar mudanças na sua energia de ligação, mas vemos claramente um decréscimo na intensidade detectada. A presença do substrato é verificada no espectro obtido a partir de 90 minutos de desbaste, onde, a partir daí, é detectado o sinal dos fotoelétrons provenientes do nível de caroço  $\text{As}3d_{3/2}$ , que também não apresentou mudança de forma ou posição (Figura 2-7(c)). Os espectros XPS  $\text{Fe}2p_{1/2}$  e  $\text{Fe}2p_{3/2}$  começam a ser detectados a partir de 50 minutos de desbaste (Figura 2-7(d)), que coincide com o desaparecimento do sinal fotoelétrico do  $\text{Zn}3p_{1/2,3/2}$ . A forma característica do espectro XPS do  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , bem como sua posição em energia (707 eV) indicam a

formação de aglomerados de ferro metálico, conforme curva inferior mostrada na figura que foi obtida a partir de uma amostra de Fe metálico massivo (bulk) sob as mesmas condições. Ou seja, dentro da sensibilidade do equipamento, não temos indicações de reações químicas que evidenciem a formação de compostos intermediários entre Fe e GaSe.



**Figura 2-7 – Espectros XPS detalhados do (a) Zn-3p<sub>1/2,3/2</sub>, (b) Se-3d<sub>3/2</sub>, (c) As-3d<sub>3/2</sub> e (d) Fe-2p<sub>1/2,3/2</sub>. Todas as medidas foram realizadas *ex situ* em função da profundidade na amostra.**

Na Figura 2-7, verifica-se a presença de átomos de Se e Fe mesmo após o surgimento de As (indicativo da presença do substrato) após 90 minutos de desbaste. Como não foram verificadas alterações na forma ou posição em energia destes espectros, indicativos de uma eventual reatividade, a amostra *m* foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) no modo contato, utilizando um SPM-9500J8 Shimadzu. A Figura 2-8 mostra uma imagem AFM obtida na região desbastada pelo feixe de Ar<sup>+</sup>.



**Figura 2-8 - Imagem AFM em modo contato sobre uma região desbastada por feixe de  $\text{Ar}^+$  da amostra *m* (22 at.% de Fe).**

Na imagem é possível verificar a presença de uma topografia irregular, onde, aparentemente, o desbaste iônico, realizado durante a obtenção do perfil XPS, não é perfeitamente uniforme. Esta irregularidade pode ser responsável pela presença mútua das fases GaAs e  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  no perfil XPS analisado na Figura 2-7. Esta possibilidade diminui a probabilidade de que a presença mútua das fases não seja oriunda de efeitos de implantação do Fe pelo feixe de íons de  $\text{Ar}^+$  no substrato GaAs.

Detalhamentos em torno das energias de ligação dos fotoelétrons  $\text{Ga-3d}_{5/2-3/2}$  e  $\text{Ga-2p}_{3/2,1/2}$  são mostrados na Figura 2-9 e apresentam uma variação sistemática em energia da centróide dos picos de acordo com o tempo de desbaste. Comparando os espectros do  $\text{Ga-3d}_{5/2}$  obtidos após 30 e 120 minutos, notam-se claramente contribuições distintas da camada  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  em 30 minutos, e da mistura de sinais referentes a  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x + \text{GaAs}$  em 120 minutos. Conforme indicado na figura, os espectros obtidos em regiões mais próximas à interface filme-substrato deslocam-se sistematicamente no sentido de energias de ligação menores em valores de até 0,7 eV. As curvas tracejadas na Figura 2-9(a) são ajustes computacionais que impõem duas contribuições gaussianas arbitrárias correspondentes ao sinal do  $\text{Ga-3d}_{5/2-3/2}$

provenientes do  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  (componente menor) e do GaAs (componente maior). Conforme visto nas análises XPS *in situ*, para um tempo de desbaste de apenas 30 minutos o sinal de fotoemissão proveniente do Ga é todo devido ao composto GaSe. A influência do substrato torna-se apreciável para tempos de desbaste maiores do que 90 minutos (Figura 2-7(c)), quando o sinal fotoelétrico pode ser associado a região mista  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x + \text{GaAs}$  comparativamente aos espectros XPS *in situ* mencionados anteriormente.

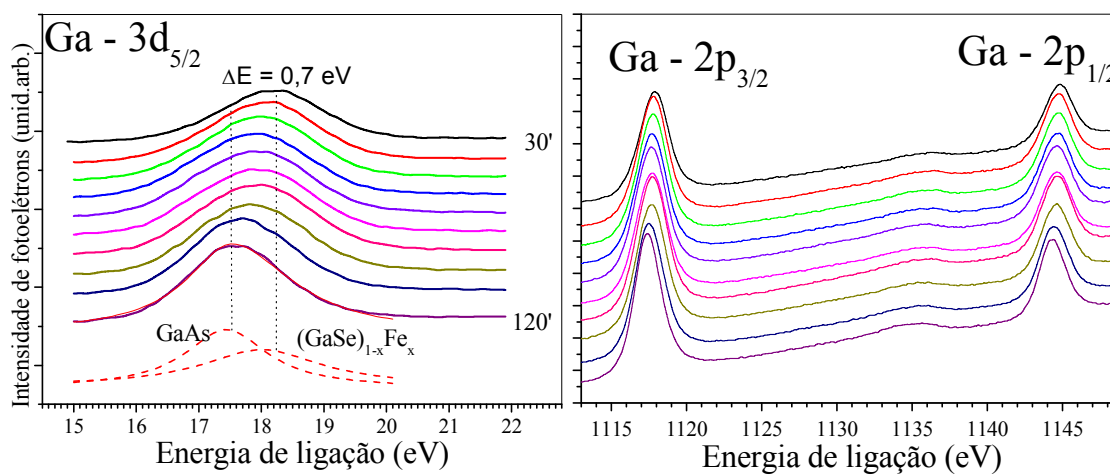


Figura 2-9 – Espectros XPS detalhados do (a) Ga-3d<sub>5/2</sub> e (b) Ga-2p<sub>3/2,1/2</sub> medidos ex situ. O deslocamento em energia devido a mudança na vizinhança química do Ga é indicada através de linhas tracejadas.

### Análise quantitativa

O equipamento ESCA3000 é acompanhado com o *software* analítico VGX900-W, que possibilita a realização de uma estimativa a respeito da estequiometria superficial das amostras, levando-se em conta as sensibilidades atômicas do espectrômetro<sup>107</sup>. Com este programa, perfis composicionais por XPS obtidos das amostras *a* e *m* utilizando desbaste por íons Ar<sup>+</sup> são mostrados na Figura 2-10.



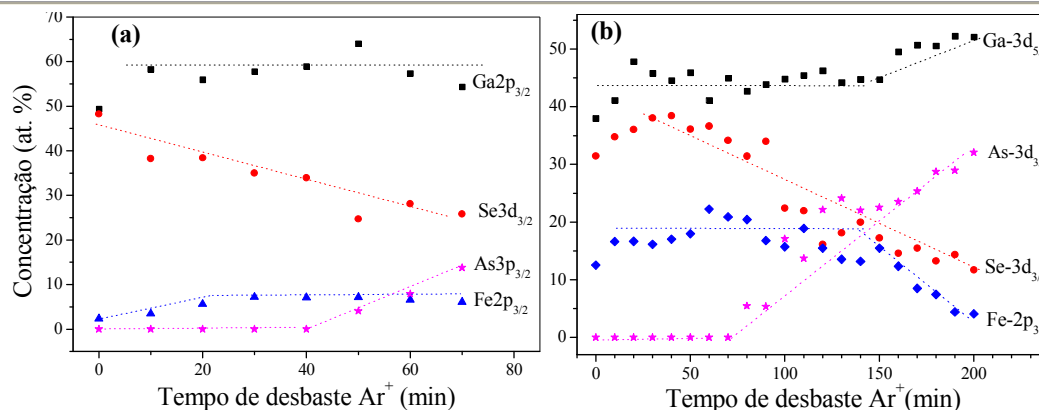


Figura 2-10 - Perfis XPS de concentração elemental das amostras (a) *a* e (b) *m* em função do tempo de desbaste por Ar<sup>+</sup>.

A variação das concentrações elementares em função da profundidade na amostra revela a existência de uma concentração equivalente a  $\sim 7\text{at.}\%$  de Fe na amostra *a* e até  $22\text{at.}\%$  de Fe na amostra *m*. Nestas figuras torna-se mais evidente a presença de Fe mesmo após o desbaste ter atingido o substrato GaAs, verificado pelo surgimento de átomos de As. Conforme visto anteriormente, o desbaste iônico, a que é submetida a superfície, não é totalmente uniforme, gerando uma topografia irregular. Esta irregularidade pode ser responsável pela medida da presença do Fe após o desbaste de 40 minutos (amostra *a*) e 70 minutos (amostra *m*). As concentrações atômicas apresentadas acima, foram obtidas como sendo os valores apresentados nos patamares das curvas relativas ao Fe-2p<sub>3/2</sub>, sendo então consideradas como médias características à cada amostra.

Estas curvas de perfil XPS foram utilizadas para estimar os valores das concentrações atômicas médias nas outras amostras. Uma vez que não foi encontrada relação entre os valores obtidos e a temperatura de substrato, o coeficiente de colagem (*sticking coefficient*) dos átomos de Fe foi considerado constante e igual a 1, para todo o intervalo de temperatura estudado. A quantidade de Fe incorporado nas amostras foi calculada pela razão das áreas integradas dos sinais XPS Fe-2p, Ga-2p e Se-3d obtidos nas experiências *in situ* e *ex situ*, após subtração do nível inferior das curvas (*background*). As medidas XPS foram utilizadas para estimar as concentrações atômicas médias das amostras com uma resolução experimental de 1 at.% e um erro de

12 % dos valores nominais. Os valores estimados a partir destas considerações estão listados na Tabela 2-2 e indicam que a concentração de Fe aumenta de ~1 at.% em  $T_{Fe}=1623$  K (amostra *b*) para ~22 at.% em  $T_{Fe}= 1723$  K (amostra *m*) ou quando a taxa de crescimento de GaSe é reduzida de 1.1 nm/min para 0.55 nm/min.

**Tabela 2-2 – Concentração de Fe estimada por análises XPS para todas as amostras.**

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de Fe (at.%)</b>	<b><math>T_{Fe}</math> (K)</b>	<b>Taxa de crescimento (nm/min)</b>
<i>a</i>	7	1673	1,1
<i>b</i>	1	1623	1,1
<i>c</i>	7	1653	1,1
<i>d</i>	10	1693	1,1
<i>e</i>	20	1703	1,1
<i>h</i>	20	1723	1,1
<i>i</i>	7	1673	1,1
<i>l</i>	20	1723	1,1
<i>m</i>	22	1723	0,55

A partir da análise qualitativa comparando os perfis XPS exibidos na Figura 2-7 e na Figura 2-9, conclui-se que o deslocamento da energia de ligação dos fotoelétrons Ga-2p<sub>1/2,3/2</sub> e Ga-3d<sub>5/2</sub> deve-se a uma mudança na vizinhança química dos átomos de Ga, inicialmente ligados ao Se, formando GaSe, em seguida ligados com átomos As, caracterizando a presença do substrato GaAs. A possibilidade de formação de compostos intermediários do tipo (GaSe)<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> ou (GaAs)<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> é descartada, pois o decréscimo na intensidade fotoemitida do perfil Se-3d<sub>3/2</sub> e o acréscimo do perfil As-3d<sub>3/2</sub> não são acompanhados por deslocamentos em energias nos respectivos espectros.

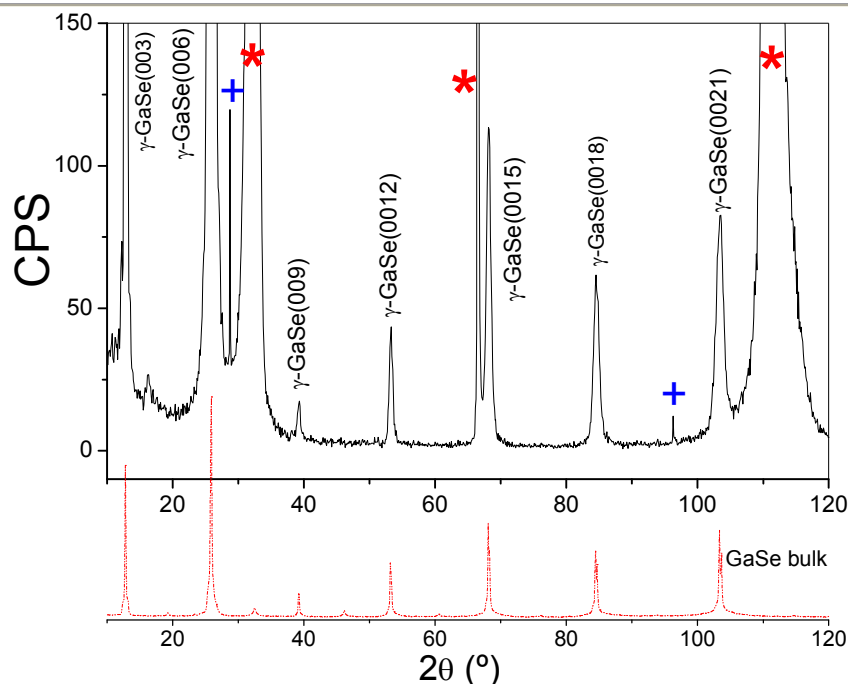
Em suma, as análises químicas realizadas sugerem a formação de filmes finos  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$ , i.e., GaSe com incorporação de 1 at.% a 22 at.% de Fe na forma metálica, sem evidência de formação de compostos intermediários no intervalo de parâmetros usados nas condições de crescimento das amostras, considerando a sensibilidade química do experimento em torno de 1 at.%.

### 2.3.2 Análise estrutural

#### *2.3.2.1 Difração de raios X (XRD)*

A caracterização estrutural foi realizada através de difratometria de Raios X (X Ray Diffraction - XRD) na geometria Bragg-Brentano, radiação de  $\text{Co K}\alpha$  ( $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ ) com um monocromador de cristal de grafite pirolítico. O gerador de raios X foi operado com tensão de 40 kV mantendo uma intensidade de corrente de 20 mA.

A Figura 2-11 mostra um difratograma de raios X típico, obtido a partir da amostra *b* (1 at.% de Fe e  $T_{\text{sub}} = 550\text{K}$ ). Nela, primeiramente, é possível identificar a presença das reflexões de Bragg referentes à família de planos  $\langle 111 \rangle$  do substrato de GaAs, marcadas com o símbolo \* (asterisco). Estas reflexões estão localizadas em  $2\theta = 31,85^\circ$  ( $d = 3,263 \text{ \AA}$ ),  $66,42^\circ$  ( $d = 1,631 \text{ \AA}$ ) e  $110,66^\circ$  ( $d = 1,087 \text{ \AA}$ ). Também são identificados picos relativos à tênue presença da radiação  $\text{CoK}\beta$  ( $\lambda = 1,621 \text{ \AA}$ ) tolerada pelo monocromador a qual é difratada pelos planos cristalinos (111) e (333) do substrato de GaAs e estão marcados com +.

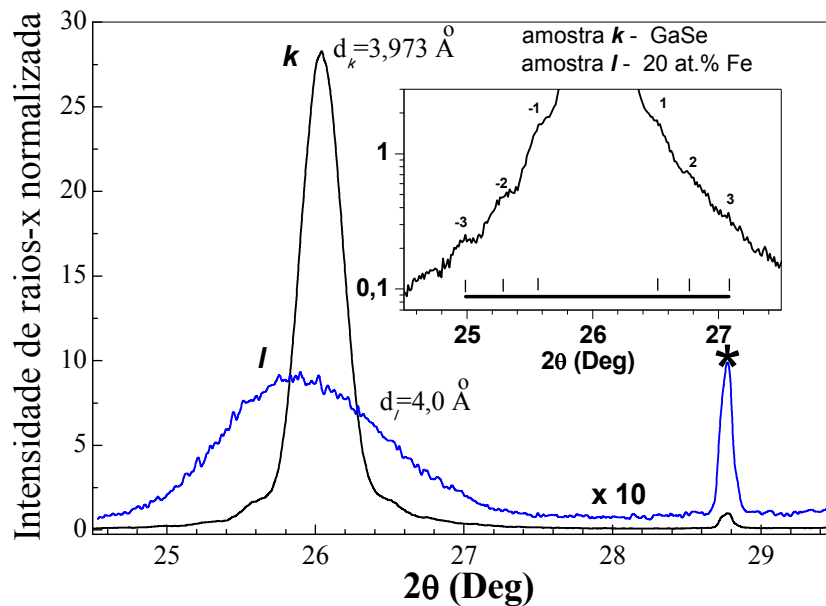


**Figura 2-11- Difratoograma de raios X mostrando a predominância de reflexões de Bragg associadas ao substrato monocristalino de GaAs(111), marcadas com \* e +. Também é mostrada a presença das reflexões de Bragg dos planos da família {00n} relativos ao  $\gamma$ -GaSe monocristalino.**

Abaixo, na mesma figura, apresentamos um difratograma medido em idênticas condições experimentais para uma amostra GaSe massivo ou *Bulk*<sup>108</sup>. Comparando com o difratograma obtido a partir do filme, pode-se verificar a presença do conjunto completo de reflexões de Bragg (00n), sendo  $n = 3, 6, 9, \dots, 21$ , associados com a formação de  $\gamma$ -GaSe, cujo parâmetro de rede  $c = 7,9 \text{ \AA}$  ( $c = C/n$  com  $C = 23,91 \text{ \AA}$ ) gera picos de difração nas posições angulares  $2\theta = 12,81^\circ ; 25,91^\circ ; 39,31^\circ ; 53,32^\circ ; 68,13^\circ ; 84,56^\circ$  e  $103,50^\circ$ . Os difratogramas indicam a manutenção da integridade do composto GaSe para amostras de filmes finos, nas diferentes condições de crescimento usadas neste trabalho, e mesmo para as amostras crescidas com as maiores concentrações de Fe.

Um estudo comparativo das reflexões de Bragg (006) para amostras  $k$  e  $l$  (20 at.% de Fe), crescidas sob a mesma taxa de crescimento de 1.1 nm/min e temperaturas de substrato similares (650 K e 623 K respectivamente) é mostrado na Figura 2-12. Os difratogramas foram normalizados com respeito à intensidade máxima da reflexão de Bragg (111) do GaAs com a radiação  $\text{Co } k_\beta$ , a qual foi usada para otimizar o

alinhamento das amostras. O padrão XRD da epicamada GaSe puro (amostra *k*) exibe franjas de interferência de espessura, conforme mostrado em detalhe, e o comprimento de coerência desta amostra, obtido a partir da fórmula de Scherrer, estão de acordo com a espessura da amostra, isto é, 55 nm. Estes dois fatores são fortes evidências da alta qualidade cristalina da camada. A intensidade normalizada e a forma da curva obtida na amostra *I* (20 at.% de Fe), claramente indicam uma tendência a uma quebra na qualidade estrutural do GaSe devida a incorporação de Fe. Isto induz uma degradação no comprimento de coerência da estrutura cristalina lamelar do GaSe. Todavia, a sua integridade é preservada ao longo da direção de crescimento. Um ligeiro deslocamento na reflexão de Bragg em direção a menores posições angulares é observado para a amostra *I* (20 at.% de Fe) em comparação com a amostra *k*, indicando uma expansão na distância lamelar média em aproximadamente 0,63%. Esta expansão ao longo da direção de crescimento é possivelmente associada a tensões, todavia a intercalação de Fe na região inter-lamelas não pode ser descartada.



**Figura 2-12 – Padrões XRD mostrando as reflexões de Bragg dos planos  $\gamma$ -GaSe(006) das amostras *k* e *I* crescidos sobre substratos GaAs(111)B sob taxa de crescimento de 1,1 nm/min e temperaturas de substrato similares. As intensidades de raios X são dadas em unidades arbitrárias normalizadas com respeito ao pico de difração marcado com asterisco (\*) que corresponde a reflexão de Bragg do plano GaAs(111) para radiação  $K_{\beta}$  do Co. O detalhe mostra um conjunto de três franjas de espessura no padrão XRD da camada GaSe.**

Portanto, a incorporação de Fe no filme, pelo aumento da temperatura da célula ou pela redução da taxa de crescimento do GaSe, degrada a qualidade cristalina do GaSe lamelar. Tendo em vista que tanto as análises por XPS como por XRD não evidenciaram qualquer reatividade ou formação de compostos intermediários, admitiremos que esta degradação de qualidade possa ocorrer devido à quebra de simetria por redução do comprimento de coerência associada com a incorporação, seguida pela agregação e aglomeração de átomos de ferro nos filmes de GaSe. O modo de crescimento preferencial das lamelas  $\text{Ga}_2\text{Se}_2$  é do tipo camada por camada (*layer-by-layer*) com a formação de terraços de tamanho micrométrico<sup>94,95,96</sup>. A incorporação do Fe é prejudicial a esse processo, alterando a forma com que ocorre o empilhamento das lamelas GaSe e possivelmente gerando a formação e o acúmulo de terraços.

A resolução angular e a sensibilidade atômica destes experimentos de XRD em varredura  $\theta$ - $2\theta$ , todavia, não podem ser usadas para investigar o estado químico dos átomos de Fe ou eventual formação de compostos entre Fe e GaSe, nem sequer ser usada para sondar a redução da coerência lateral dos filmes.

### 2.3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas para estudar a microestrutura e micromorfologia das amostras. Foi utilizado um microscópio eletrônico JEOL 1200EX-II operando em 120 keV e sem a abertura da objetiva, para melhorar o contraste de densidade eletrônica, eliminando o contraste por difração. As amostras foram preparadas pela raspagem do filme diretamente em uma grade de cobre, própria para análise no microscópio eletrônico de transmissão.

Imagem TEM, em campo claro, da amostra *m* (22 at.% de Fe) é mostrada na Figura 2-13(a). Regiões escuras, com alta densidade eletrônica e forma irregular, são presumidamente partículas de Fe isoladas e dispersas em uma matriz de GaSe, com estrutura lamelar e baixa densidade eletrônica. A distribuição de tamanhos, obtida a partir de medidas diretas na imagem e colocada em detalhe na figura, mostra que estas

partículas apresentam diâmetros na faixa entre 2 nm e 16 nm (diâmetro médio  $\langle d \rangle = 6$  nm). Pela imagem é difícil determinar a forma correta das partículas, porém neste trabalho será assumida a formação de partículas esféricas com volumes estimados entre  $4 \text{ nm}^3$  e  $2000 \text{ nm}^3$  ( $\langle V \rangle = 100 \text{ nm}^3$ ). Uma inspeção cuidadosa na estrutura da matriz revela a presença de um mosaico composto por grãos cristalinos contornando as partículas isoladas, indicando que a incorporação de Fe induz uma quebra lateral na integridade estrutural do GaSe.

Imagem TEM da amostra *b* (1 at.% de Fe) é mostrada na Figura 2-13(b). É possível visualizar uma pequena quantidade de partículas dispersas na matriz lamelar, apesar da pequena concentração de Fe.

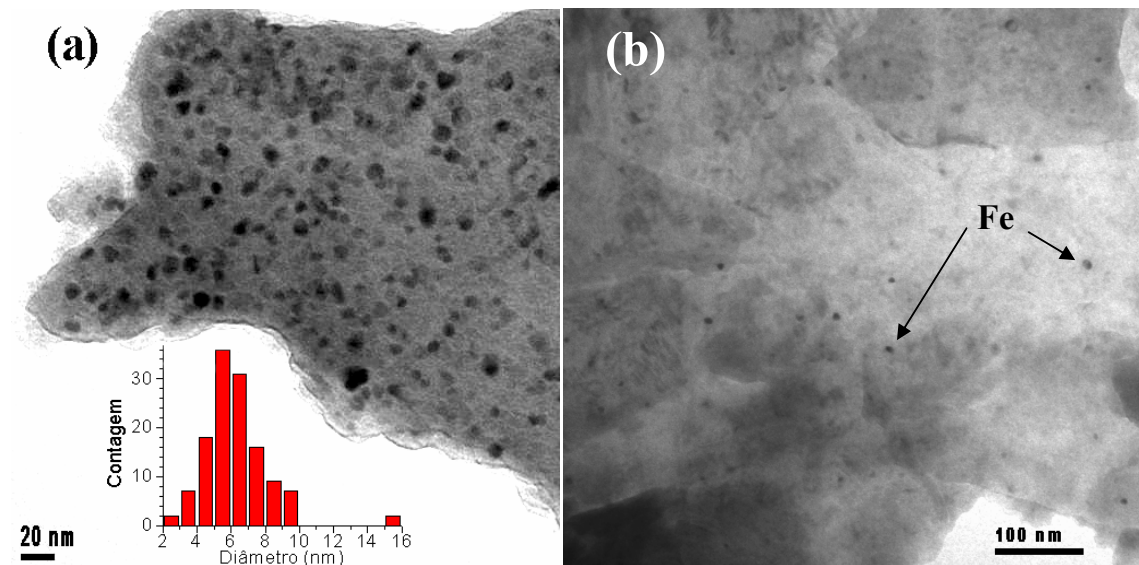
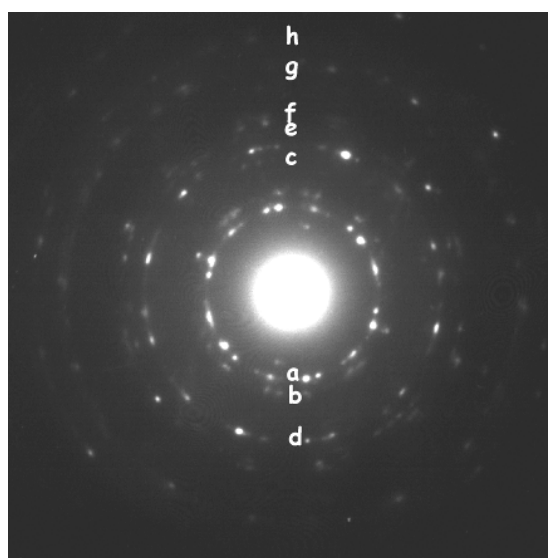


Figura 2-13 – (a) imagem TEM em modo de campo claro para a amostra *m* (22 at.% de Fe). Regiões escuras visualizadas dentro da estrutura lamelar do GaSe correspondem a partículas de Fe. A distribuição do tamanho de partículas na imagem TEM é mostrada no detalhe (b) Imagem TEM em modo de campo claro para a amostra *b* (1 at.% de Fe).

### 2.3.2.3 Indícios de reatividade em alto $T_{sub}$ por difração de elétrons (SAED)

Na Figura 2-14 é mostrada uma Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED) realizada em uma região similar à mostrada na Figura 2-13 relativa à amostra *b* (1 at.% de Fe), crescida em  $T_{sub} = 655 \text{ K}$ . Nesta figura, vários anéis de difração

associados com as reflexões de Bragg dos planos cristalinos do  $\gamma$ -GaSe, podem ser identificados: (100) (anel *a*,  $d= 3,23 \text{ \AA}$ ), (110) (anel *d*,  $d= 1,909 \text{ \AA}$ ), (020) (anel *e*,  $d= 1,636 \text{ \AA}$ ), (200) (anel *f*,  $d= 1,594 \text{ \AA}$ ) e (220) (anel *h*,  $d= 1,016 \text{ \AA}$ ). Também, a presença de  $\alpha$ -Fe com estrutura bcc é confirmada pela identificação do plano cristalino (110) (anel *c*,  $d= 2,00 \text{ \AA}$ ). Portanto, o padrão SAED sugere a presença de um cristal GaSe mosaico e Fe metálico. Além disso, indica a formação de FeSe hexagonal como composto intermediário nessa amostra, cujos anéis de difração associados correspondem aos planos cristalinos: (101) (anel *b*,  $d= 2,8 \text{ \AA}$ ) e (203) (anel *g*,  $d= 1,223 \text{ \AA}$ ).



**Figura 2-14 - Padrão SAED obtido a partir da amostra *b* (1 at.% de Fe). Os anéis de difração associados à formação de GaSe, Fe e FeSe nesta amostra são assinalados na figura e identificados no texto.**

A possibilidade de que o composto FeSe seja um artefato criado pelo processo de preparação das amostras não é totalmente descartada, mas a reatividade entre Fe e Se pode ser explicada pela alta temperatura do substrato e disponibilidade de átomos de Se na superfície devida a pressão parcial de Se durante o crescimento, que favorecem a selenização do Fe. É importante notar que este processo de selenização é conhecido para temperaturas de substrato superiores a  $590\text{K}^{109,110}$ , sendo relatado também que, abaixo dessa temperatura, a difusão de átomos de Se e reação entre Fe e Se não é favorecida. No caso da amostra *b* (1 at.% de Fe) estudada, nota-se que a presença simultânea de átomos de Se, Ga e Fe no processo de crescimento, em



temperatura de substrato igual a 655 K não é suficiente para promover uma completa selenização do Fe, mantendo a presença de Fe metálico. Provavelmente, as condições de crescimento utilizadas neste trabalho favorecem o crescimento estável de GaSe, reduzindo a formação de reações entre Fe e Se e entre Fe e Ga. É importante salientar que a presença de FeSe é encontrada somente para a amostra crescida em temperatura de substrato de 655 K e com muito baixa quantidade de Fe.

Portanto, análises TEM permitem dizer que a incorporação e segregação do Fe reduzem o comprimento de coerência lateral das epicamadas de GaSe, promovendo a formação de um cristal GaSe mosaico, composto por grãos cristalinos tendo tamanho de algumas dezenas de nanômetros. A segregação e aglomeração de Fe metálico entre esses grãos cristalinos é observada. Aparentemente, esses grãos cristalinos constituem-se de lamelas Se-Ga-Ga-Se que se mantêm no plano dos filmes, mas apresentam diferentes ângulos de giro em relação à direção de crescimento, gerando os anéis de difração descontínuos vistos na Figura 2-14. Além disso, a reatividade química entre Fe e GaSe revela-se bastante baixa, havendo evidência de formação de um composto intermediário FeSe somente nas amostras crescidas nas mais altas temperaturas de substrato e com as menores concentrações de ferro. Como a reatividade é aparentemente baixa, a relação FeSe/Fe pode tornar-se desprezível para concentrações de ferro mais altas, dificultando a observação por SAED/TEM frente às contribuições predominantes provenientes do Fe e do GaSe. Finalmente, cabe dizer que a formação de um composto semicondutor magnético diluído tipo  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  não pode ser descartada, mas nenhuma técnica de análise química ou estrutural empregada apresentou indícios de sua presença nestas amostras.

### 2.3.3 Propriedades magnéticas

Medidas de magnetização foram realizadas usando um magnetômetro SQUID (Quantum Design MPMS 5S), operando em um intervalo de temperatura entre 5 K e 300 K e campo magnético de até 10 kOe aplicado no plano do filme.

Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado ( $M \times H$ ), medidas em 5 K e 300 K, para as amostras *a* (7 at.% de Fe), *d* (10 at.% de Fe), *e* (20 at.% de Fe),

*h* (20 at.% de Fe), *i* (7 at.% de Fe), *l* (20 at.% de Fe) e *m* (22 at.% de Fe), são mostradas na Figura 2-15. Para melhor visualização, a componente diamagnética ( $M^{DM}$ ), correspondente à presença do GaAs e do GaSe, foi subtraída, conforme descrito no Capítulo 1. Nestas curvas, pode-se notar a dependência dos valores de campo coercivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ) (em relação à magnetização de saturação ( $M_s$ )) com a temperatura, conforme relacionado na Tabela 2-3.

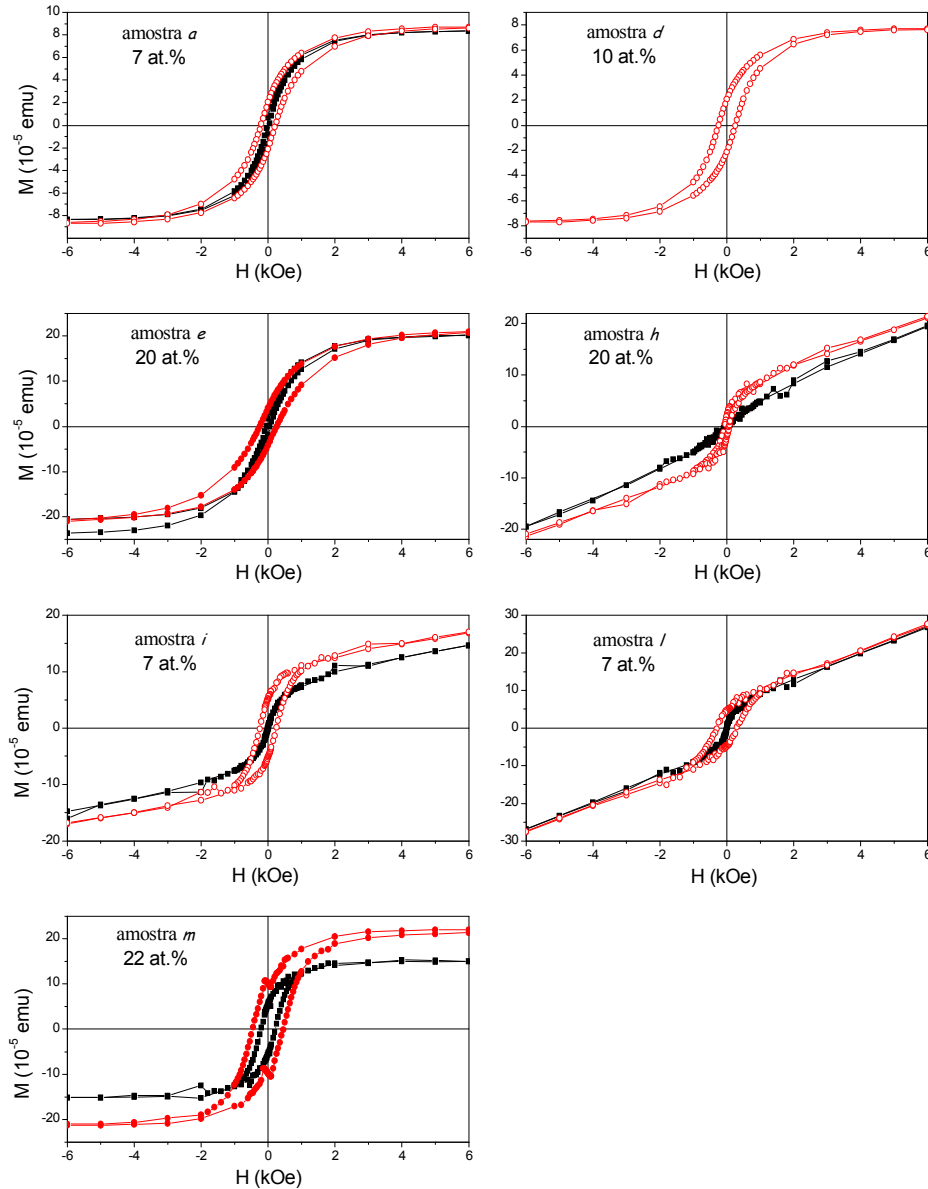


Figura 2-15 – Curvas  $M \times H$  obtidas a partir de diferentes amostras em 5K e 300K, com campo magnético aplicado ao longo da superfície do filme.

As curvas da Figura 2-15 juntamente com os valores listados na Tabela 2-3 mostram uma redução importante dos valores de  $H_c$  e  $M_r/M_s$ , para as medidas realizadas em temperatura de 300 K, em relação à 5 K. Importante verificar que, à excessão da amostra *m* (22 at.% de Fe), todas as outras apresentaram valores de  $H_c$  iguais ou menores do que o passo em campo magnético utilizado nas medidas (50 Oe para as amostras *a*, *d*, *e* e *m* e 10 Oe para as amostras *h*, *i* e *l*), indicando que a pequena histerese encontrada é, provavelmente, muito próxima de zero.

**Tabela 2-3 – Dados obtidos a partir de magnetometria SQUID e ajustes computacionais da função de Langevin das curvas  $M \times H$ .**

Amostra	Concentração de Fe at. %	$H_c$ (Oe)		$M_r/M_s$ (%)		$\langle \mu \rangle$ ( $10^{-16}$ emu)	$\langle V \rangle$ (nm <sup>3</sup> )
		5K	300K	5K	300K		
<i>a</i>	7.0	230	40	32	13	1.2	70
<i>i</i>	7.0	250	10	40	2	2.0	117
<i>d</i>	10.0	275	-	38		-	-
<i>e</i>	20.0	265	50	23	11	1.1	64
<i>h</i>	20.0	66	0	-	-	0.7	40
<i>l</i>	20.0	300	5	-	-	4.5	263
<i>m</i>	22.0	467	225	51	43	1.7	100

O comportamento encontrado, em todas as curvas, é típico de um conjunto de pequenas partículas magnéticas, com fraca interação entre si, e indica uma transição do estado bloqueado para um estado superparamagnético. Conforme visto na seção 1.5, a partir das curvas  $M \times H$  em estado superparamagnético ( $T = 300$  K), é possível estimar o volume magnético médio  $\langle V_m \rangle$  das partículas nas diferentes amostras medidas. A Tabela 2.3 relaciona os valores dos momentos magnéticos médios ( $\langle \mu \rangle$ ) e de  $\langle V_m \rangle$  obtidos através de ajustes computacionais com a função de Langevin das curvas  $M \times H$  das várias amostras. Uma comparação entre estes valores calculados ( $\langle V_m \rangle$ ) e o valor estimado a partir da análise estatística da distribuição de tamanhos ( $\langle V \rangle$ ), mostrada no detalhe da Figura 2-13, para a amostra *m* (22 at.% de Fe), revela a concordância entre os resultados obtidos. Nos dois casos, os valores encontrados estão em torno de 100 nm<sup>3</sup> apesar da grande componente ferromagnética presente caracterizada pelo alto

valor de  $H_c$  à 300K. O momento magnético médio por partícula não apresenta correlação direta com a concentração de Fe, tampouco com a temperatura de substrato e a taxa de crescimento do GaSe.

Curvas de magnetização *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) confirmam a presença de um conjunto de partículas magnéticas com distribuição de tamanhos na ordem de dezenas de nanômetros, conforme mostrado na Figura 2-16.

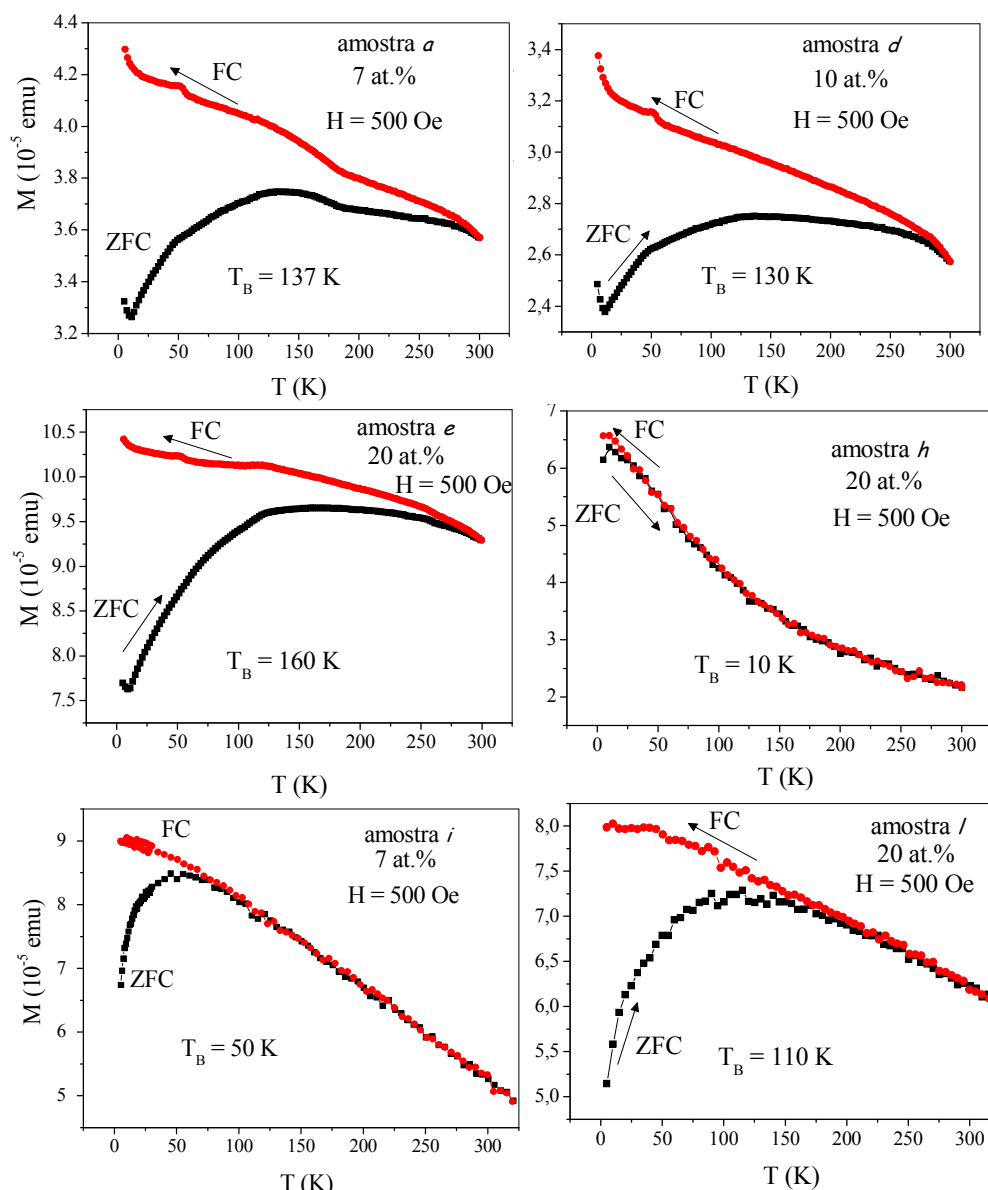


Figura 2-16 – Curvas ZFC e FC obtidas a partir de diferentes amostras, em temperatura variando entre 5K e 300K sob campo magnético aplicado de 500 Oe, ao longo da superfície do filme.

A irreversibilidade magnética associada com a separação entre as curvas ZFC e FC e a presença de um máximo da curva ZFC, que é associado à uma temperatura de bloqueio da amostra  $-T_B$ , são duas fortes indicações de superparamagnetismo, consistente com a presença de nanopartículas magnéticas em um regime de fraca interação. Os valores de  $T_B$  encontrados estão relacionados na Tabela 2-4.

Tabela 2-4 – Valores de  $T_B$  obtidos a partir das curvas ZFC para as diferentes amostras

Amostra	Concentração de Fe	$T_B$
	at. %	(K)
<i>a</i>	7.0	137
<i>i</i>	7.0	50
<i>d</i>	10.0	130
<i>e</i>	20.0	160
<i>h</i>	20.0	10
<i>l</i>	20.0	110

Conforme resumido na Tabela 2-4, novamente não foi encontrada nenhuma relação com a concentração de Fe e os valores medidos de  $T_B$ . Porém, isto é compreensível, porque a temperatura de bloqueio depende do volume das partículas estudadas. Conforme visto no Capítulo 1, equação 1.8, usamos os valores de  $T_B$  listados na Tabela 2-4 e os volumes magnéticos médios calculados na Tabela 2-3 para estimar a densidade de energia de anisotropia efetiva (K) das partículas. Os valores encontrados para K variam entre  $0,9 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^3$  e  $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^3$ . Então, os valores da constante de anisotropia se apresentam entre 2 e 20 vezes maior que o valor tabelado para o Fe massivo (bulk) ( $K_{Fe} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^3$ ). Usualmente, os valores das energias de anisotropia efetivos em sistemas granulares são maiores que valores bulk, que levam em conta somente a contribuição magnetocristalina. Isto ocorre porque termos de anisotropia magnetoelástica e superficial podem assumir maior peso no sistema, e estes podem mudar com o volume das partículas<sup>111</sup>. Portanto, uma certa prudência é necessária para uma estimativa direta do tamanho das partículas a partir de  $T_B$ . O pico localizado em torno de 50K está associado à presença de  $O_2$  no interior do anticriostato

do SQUID durante as medidas, devido a deficiência de bombardeamento no sistema de purga.

De acordo com a descrição colocada na seção 3.2.3.2, é esperada a formação de FeSe para as amostras crescidas com temperatura de substrato superior a 590 K. Porém, magneticamente não foram encontradas evidências da formação do composto na amostra *a* (7 at.% de Fe e  $T_{\text{sub}} = 660\text{K}$ ). Isto ocorre porque o composto FeSe apresenta interação ferrimagnética, com uma temperatura crítica bem abaixo da temperatura ambiente. Além disso, a magnetização de saturação do FeSe é cerca de  $150 \text{ emu/cm}^3$ , sendo desprezível em relação à resposta magnética observada para o filme  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  crescidos em alta temperatura<sup>112,113</sup>.

Resumidamente, as medidas obtidas por magnetização SQUID, juntamente com análises XPS, levam à conclusão de que os átomos de ferro tendem a aglomerar-se formando nanopartículas isoladas na epicamada GaSe. As curvas medidas em baixa temperatura caracterizam a presença de partículas aleatoriamente orientadas com uma anisotropia uniaxial em todas as amostras. As nanopartículas de Fe exibem um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, onde apenas a amostra *m* (22 at.% de Fe), com maior concentração de Fe, apresentou interação magnética inter-partículas considerável, caracterizada por um  $H_c = 225 \text{ Oe}$ .

### 2.3.4 Catodoluminescência

Medidas de catodoluminescência (CL) à temperatura ambiente, foram realizadas usando uma microsonda eletrônica (Cameca SX50) equipada com uma grade de difração (SP500i monocromador/espectrógrafo) e detetor CCD. Na Figura 2-17, estão mostradas curvas CL obtidas para diferentes amostras, com diferentes quantidades de Fe.

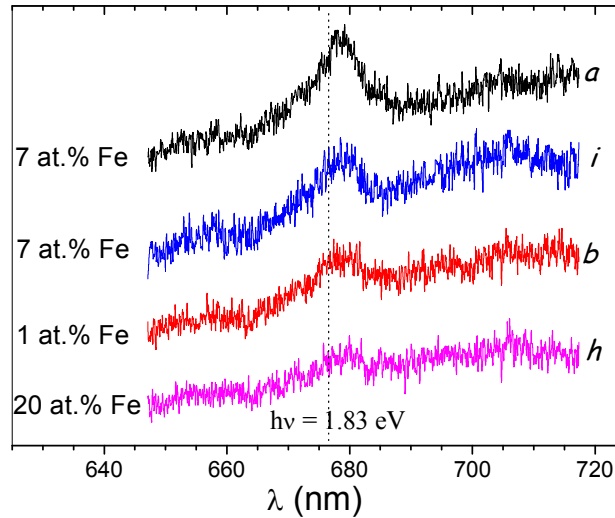


Figura 2-17 – Espectros CL medidos a temperatura ambiente em amostras crescidas em diferentes condições.

Os espectros CL são caracterizados por uma larga e intensa banda de energia localizada próxima do infravermelho. Isto é interpretado como uma excitação dos elétrons para a banda de condução seguida da emissão de luminescência.

Todas as amostras analisadas apresentam um pico próximo à região correspondente a um comprimento de onda  $\lambda = 678$  nm. Consideramos a relação entre  $\lambda$  e energia da banda ( $E_G$ ):

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $4,135 \cdot 10^{-15}$  eV.s) e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \cdot 10^8$  m/s). A presença deste pico sugere a existência de um gap de banda de energia de aproximadamente  $E_G = 1,8$  eV, conforme esperado para o GaSe massivo<sup>114</sup>. Nota-se que o sinal CL aumenta com o aumento da porcentagem de Fe na amostra.

Também, para amostras contendo a mesma porcentagem de Fe, este sinal aumenta com o aumento da temperatura de substrato (amostras com 7 at.% de Fe). Observamos, porém, que se continuarmos aumentando a concentração de Fe, o sinal CL tende a diminuir. Tal queda pode estar associada com uma forte desordem estrutural e alta densidade de defeitos no filme. Todavia, todas as amostras indicam a manutenção do gap de energia do GaSe e de seu comportamento semicondutor à temperatura ambiente.

## 2.4 Conclusões

O estudo das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas de epicamadas GaSe com diferentes quantidades de Fe, crescidas por MBE em diferentes temperaturas de substrato e taxas de crescimento, mostram que o Fe se forma em nanopartículas de caráter metálico imersas na matriz GaSe. Estas nanopartículas de Fe apresentam um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, com fraca ou nenhuma interação magnética dipolar. A segregação e aglomeração de Fe ocorre sem apresentar evidências de reações químicas com GaSe para temperaturas de substrato abaixo de 655 K. De acordo com análises por XRD, a integridade do GaSe ao longo da direção de crescimento é mantida mesmo para altas temperaturas de substrato. Porém, medidas de difração de elétrons indicam a formação de um filme mosaico, formado por grãos cristalinos de GaSe, contornando as nanopartículas, na amostra crescida com 1 at.% de Fe (amostra *b*). Isto indica que a presença do Fe reduz a coerência lateral do GaSe, sem evidência da intercalação de Fe entre as lamelas Se-Ga-Ga-Se ou da formação de um composto intermediário.

Como o crescimento do GaSe segue, predominantemente, uma cinética camada-por-camada, com o acúmulo de sucessivas lamelas Ga<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> decorrente da limitação do sobre-crescimento lateral por defeitos e bordas de terraços de defeitos, admite-se que a segregação, aglomeração e acúmulo de átomos de Fe entre folhas lamelares de GaSe promove a formação de grãos cristalinos de GaSe. Esta descrição é apoiada pela evidência experimental da estrutura lamelar composta por grãos



cristalinos justapostos em torno de partículas ricas em ferro, conforme observado por análise TEM.

As nanopartículas de Fe exibem um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, com fraca ou nenhuma interação magnética.

Dentro deste cenário, os resultados das medidas CL indicam, como esperado, a manutenção do caráter semicondutor, à temperatura ambiente, mesmo para as amostras com alta incorporação de Fe.

Nenhuma das técnicas de caracterização utilizadas foi capaz de detectar a formação do semicondutor magnético diluído (DMS)  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ .

Medidas de magnetotransporte destas amostras foram realizadas, mas em virtude das enormes resistências encontradas, dando origem a correntes eletrônicas da ordem de alguns femtoamperes, não foi possível a obtenção de curvas características corrente versus tensão ou de curvas magnetoresistência em função da temperatura que pudessem ser adequadamente analisadas.

Em resumo, filmes finos de  $(\text{GaSe})_{1-x}\text{Fe}_x$  consistindo de nanopartículas de Fe metálico imersos entre grãos nanométricos de  $\gamma$ -GaSe (fase cristalina estável, com empacotamento de planos paralelos à superfície do filme) podem ser crescidos por MBE.

Este novo material magnético é uma heteroestrutura híbrida semicondutor/metal ferromagnético com grande estabilidade química. Suas propriedades podem ser exploradas em estudos na área de eletrônica-de-spin, combinando respostas ópticas não-lineares do GaSe semicondutor, já usadas em aplicações envolvendo a conversão de frequências na região do infra-vermelho próximo<sup>114</sup>, com as propriedades magnéticas de nanopartículas de Fe metálico.

# Capítulo 3

## Estudo das propriedades de nanopartículas de Fe imersas em matriz semicondutora ZnSe(001)

### 3.1 Introdução

O composto ZnSe é um semicondutor com um “gap” de banda de energia grande, com aproximadamente 2,7 eV à temperatura ambiente<sup>115,116,117</sup>, e desperta grande interesse científico e tecnológico devido ao seu potencial para utilização em dispositivos semicondutores optoeletrônicos, lasers (emitindo na frequência do azul) e células solares<sup>118</sup>. Filmes finos de ZnSe podem ser crescidos sobre diversos substratos através de diferentes técnicas de deposição, tais como MBE<sup>119,120,121</sup>, deposição por vapor químico<sup>122,123</sup>, evaporação<sup>124,125</sup>, ablação laser<sup>126</sup> e eletrodeposição<sup>127</sup>.

A baixa reatividade do ZnSe com metais de transição (Fe, Ni e Co), comparativamente com outros materiais semicondutores<sup>128</sup>, pode ser apontada como a principal motivação para o estudo experimental e teórico de heteroestruturas híbridas Fe-ZnSe, tanto na forma de filmes finos multicamadas<sup>129</sup> como sistemas granulares<sup>130,131</sup>. Trabalhos recentes demonstram a viabilidade de se crescer estruturas heteroepitaxiais Fe/ZnSe por MBE sem qualquer evidência de formação de compostos intermediários ou redução de momento magnético do Fe junto à interface Fe/ZnSe<sup>132,133</sup>. Do ponto de vista de relações epitaxiais favoráveis, cabe mencionar que o parâmetro de rede do ZnSe difere do dobro do parâmetro de rede do Fe bcc por apenas 1,1%.

Cabe ainda mencionar que recentemente X. Jiang<sup>134</sup> et. al. relataram a observação de um efeito de magnetoresistência túnel de aproximadamente 10% à temperatura ambiente em junções planares baseadas em eletrodos de Fe separados por uma camada espaçadora de ZnSe.

Neste trabalho, o objetivo foi demonstrar a possibilidade de utilizar a técnica de MBE para a produção de sistemas granulares de Fe inseridos numa matriz semicondutora e cristalina de ZnSe. A vantagem desta técnica está no alto grau de controle das propriedades estruturais e na grande reprodutibilidade que possibilitaria a fabricação de um sistema onde o tamanho das partículas pode ser controlado, assim como a distância entre elas. Como veremos a seguir, conseguimos em grande parte realizar este desafio. Os resultados obtidos mostram o grande potencial da técnica de MBE na preparação de clusters de Fe dentro de ZnSe. Imaginamos ainda que este princípio poderá ser igualmente extrapolado para a elaboração de clusters de outros materiais magnéticos em outras matrizes cristalinas.

Este Capítulo está subdividido em três partes correlacionadas. Na primeira, são apresentadas as condições experimentais que possibilitaram um crescimento epitaxial de ZnSe/GaAs(001). Na segunda parte, são descritas as condições de crescimento de filmes ultra finos de Fe sobre superfícies ZnSe(001), onde veremos como é possível produzir clusters de Fe. A caracterização por RHEED e por STM da formação de ilhas em função das espessuras nominais dos filmes, para três diferentes temperaturas de substrato, mostra como a morfologia destas camadas ultrafinas evolue. A terceira parte descreve, finalmente, o procedimento que permitiu a fabricação de clusters de Fe dentro do ZnSe, a partir da formação de clusters de Fe sobre uma superfície de ZnSe. Conseguimos assim produzir um conjunto de partículas de Fe, nanométricas, dispersas em uma matriz semicondutora de ZnSe(001). Análises por HRTEM, SIMS, AFM e magnetização SQUID são apresentadas, discutidas e relacionadas ao processo de formação de ilhas, descrito na segunda parte.

### **3.2 Estudo do crescimento de ZnSe/GaAs(001)**

As amostras foram preparadas por MBE no grupo “*Couches Minces et Nanostructures Hybrides*” do INSP, que possui longa experiência na elaboração deste tipo de sistema.

A preparação do substrato utilizado constitui uma fase de grande importância no processo de crescimento epitaxial, que tem influência direta sobre o resultado final do trabalho. Aqui, foram utilizados substratos monocristalinos comerciais de GaAs(001) produzidos pela American Xtal Technology (AXT).

Ao ser introduzida na câmara UHV, a amostra é aquecida para degasagem, e então, transportada até a primeira câmara de crescimento. Em seguida, é aquecida, sob atmosfera rica em As, até a dessorção do óxido presente na superfície do substrato, o que ocorre a aproximadamente 580 °C a 600 °C. A temperatura é, então, reduzida a 550 °C e, após o equilíbrio térmico, é crescida uma camada “tampão” (*buffer*) de GaAs, com espessura por volta de 1000 Å, com qualidade controlada por RHEED. Esta camada tem como finalidade enterrar as impurezas e os defeitos causados pelo polimento mecânico-químico dos substratos de GaAs, garantindo, assim, que todas as amostras sejam crescidas a partir de uma mesma superfície padrão de GaAs(001).

A amostra é, então, transportada para outra câmara de crescimento, sempre conservando as condições de ultra-alto vácuo, para a deposição do filme de ZnSe. As temperaturas das células de Zn e Se e as pressões parciais de Zn e Se foram controladas durante o crescimento, e tentou-se manter a razão aproximada  $\frac{P_{Se}}{P_{Zn}} = \frac{2}{1}$ , que é conhecida na literatura como sendo a melhor para o crescimento de camadas epitaxiais:

$$\begin{aligned} T_{Zn} &= 465 \text{ K} & P_{Zn} &= 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \\ T_{Se} &= 380 \text{ K} & P_{Se} &= 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \end{aligned}$$

Estes parâmetros correspondem a uma velocidade de crescimento de 0,1 monocamada de ZnSe por segundo.

O GaAs e o ZnSe possuem estrutura do tipo *zincoblenda*, com diferença de parâmetros de rede entre substrato e filme, no plano (001), dada por:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_F - \sigma_S}{\sigma_S} = \frac{5,6698 - 5,65325}{5,65325} < 0,3\%,$$

onde  $\varepsilon$  é a diferença percentual entre os parâmetros de rede do substrato ( $\sigma_S$ ) e do filme ( $\sigma_F$ ). O fato deste desajuste (“*misfit*”) ser pequeno favorece um crescimento bidimensional do ZnSe sobre o GaAs, do tipo camada por camada (*layer-by-layer*)<sup>132</sup>,

e uma vez controlada a formação da hetero-interface ZnSe/GaAs, é possível se obter uma camada de ZnSe de excelente qualidade. Convém salientar que este trabalho se beneficiou de resultados anteriores, que foram obtidos no grupo de Paris com o objetivo de determinar as melhores condições de elaboração de camadas de ZnSe/GaAs, e dos mecanismos de relaxação do “*misfit*” nestas camadas<sup>135</sup>.

Trabalhos recentes demonstram que a suavização da superfície da epicamada de ZnSe, pela presença de terraços atômicos, favorece a conservação em spin durante o transporte de portadores através da interface ZnSe/GaAs(001)<sup>133,136</sup>. O “*misfit*” existente entre os dois materiais gera um acúmulo de energia elástica no sistema, que aumenta com a espessura. A partir de certa espessura, chamada de espessura crítica, surgem as primeiras discordâncias e o sistema começa a relaxar plasticamente suas tensões. Este fenômeno pode ser verificado na imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em secção transversal, operando em campo claro, mostrada na Figura 3-1. Um esquema ilustrativo mostrando a formação de discordâncias ao longo do crescimento do filme, em função de  $\epsilon$ , é mostrado na Figura 3-2.

No caso do ZnSe, o grupo do Dr. Victor Etgens mostrou que o aparecimento de discordâncias depende das condições químicas de formação da interface e que, em todos os casos, ocorre para espessuras superiores a  $1000\text{\AA}$ <sup>137</sup>.

O crescimento de camadas de Fe suplementares, formando a heteroestrutura Fe/ZnSe, modifica o *misfit* total do sistema, fazendo com que a sua relaxação por discordâncias ocorra para espessuras inferiores (o Fe possui um *misfit* de 1,1% com o ZnSe, possibilitando um acúmulo maior de energia elástica durante a heteroepitaxia).

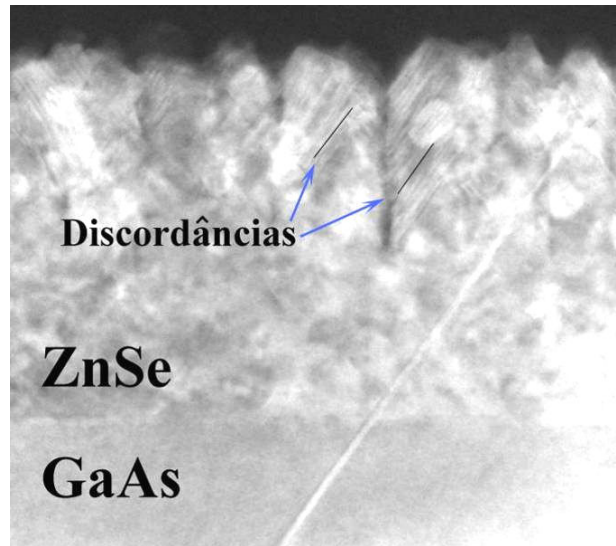


Figura 3-1 – Imagem TEM mostrando o crescimento ordenado de um filme de ZnSe e o surgimento de discordâncias.

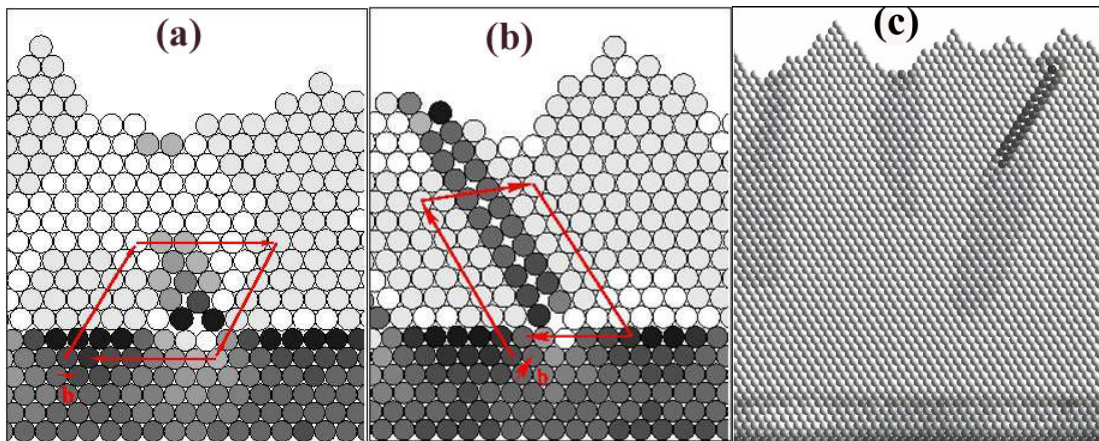


Figura 3-2 – Ilustração da formação de discordâncias em três situações: (a) o grande descasamento de rede gera defeitos logo no início do crescimento, (b) um moderado descasamento de rede gera defeitos que levam à formação de discordâncias somente em maiores espessuras de filme, e (c) um baixo descasamento de rede<sup>138</sup>.

Neste trabalho foram utilizadas camadas iniciais de ZnSe finas, porém com espessura suficiente para evitar que o ferro difunda para o substrato ( $\sim 100$  Å). Em seguida, a espessura total das heteroestruturas Fe/ZnSe sobre GaAs foi limitada a 500 Å, de modo a evitar a relaxação plástica e o aparecimento de discordâncias e defeitos. Na Figura 3-3 são mostradas duas imagens RHEED obtidas com o feixe eletrônico incidente ao longo das direções [100] e [110] do substrato de GaAs, e coletadas após o crescimento de uma camada *buffer* de ZnSe com espessura de 100 Å. As linhas

características de um diagrama 2D evidenciam a baixa rugosidade (superfície característica de modo de crescimento *layer-by-layer*) e mostram que a superfície é reconstruída com simetria  $c(2 \times 2)$ , típica de uma superfície de ZnSe(001) rica em Zn<sup>139,140</sup>.

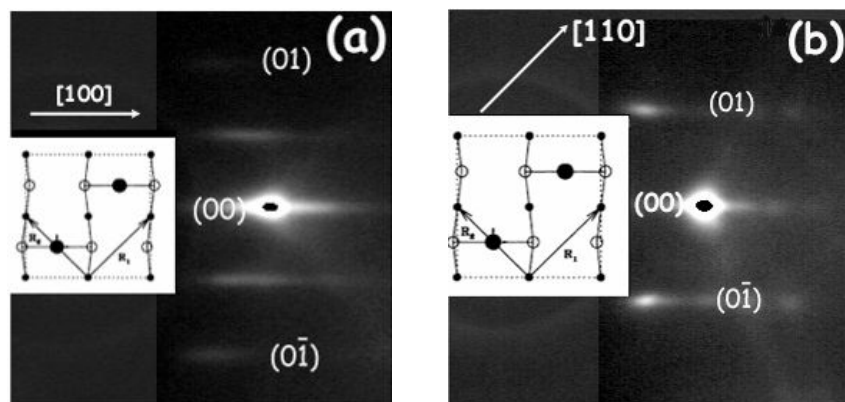


Figura 3-3– Padrões de difração RHEED obtidos sobre superfícies ZnSe(001) reconstruídas com simetria  $c(2 \times 2)$  nas direções (a) [100] e (b) [110]. No esquema superposto aos diagramas, os átomos são representados por: ● Zn superficial, ○ Se na segunda camada e ● Zn na terceira camada.

### 3.3 Estudo do modo de crescimento de filmes ultra finos Fe/ZnSe(001)

Trabalhos anteriores realizados no grupo do Dr. Victor Etgens demonstram que o crescimento de Fe sobre ZnSe(001) tem início com a formação de ilhas isoladas, até que o depósito de Fe atinja uma espessura média (chamada espessura nominal) de aproximadamente  $7 \text{ \AA}$ <sup>132, 141, 142</sup>, quando ocorre a coalescência das ilhas e a formação de um filme contínuo. Foi investigado o crescimento de ferro para uma única temperatura do substrato, e estes estudos limitaram-se a determinar as melhores condições de preparação de camadas ultrafinas e contínuas de Fe cristalino sobre ZnSe(001).

Aqui, nos propusemos a estudar mais precisamente os mecanismos de formação destas ilhas de ferro, bem como a sua distribuição de tamanhos, em função da espessura nominal de ferro e da temperatura do substrato ( $T_{\text{sub}} = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Neste estudo, a temperatura da célula de Fe foi mantida constante em  $1420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que corresponde a uma taxa de deposição de  $2 \text{ \AA/min}$ . O processo foi acompanhado *in*



*situ* por RHEED e estudado em seguida por STM/AFM, em UHV, em um sistema diretamente conectado com a câmara de crescimento no laboratório de Paris. Dessa forma, as imagens foram realizadas em modo de corrente constante à temperatura ambiente, sem a quebra das condições de UHV. A relação das amostras crescidas, de acordo com  $T_{\text{sub}}$  e a espessura ( $x$ ) do filme depositado, é mostrada na Tabela 3-1:

**Tabela 3-1 – Relação das amostras fabricadas para o estudo dos mecanismos predominantes nos primeiros instantes do crescimento de Fe sobre ZnSe(001).**

$T_{\text{sub}} = 35^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{sub}} = 180^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{sub}} = 240^{\circ}\text{C}$	
<i>Amostra</i>	$x (\text{\AA})$	<i>Amostra</i>	$x (\text{\AA})$	<i>Amostra</i>	$x (\text{\AA})$
MBE695	4	a	1,5	MBE694	1,5
		b	4,3	MBE700	4
		c	7	MBE690	7
		d	10		

### 3.3.1. Morfologia em função da espessura da camada de Fe

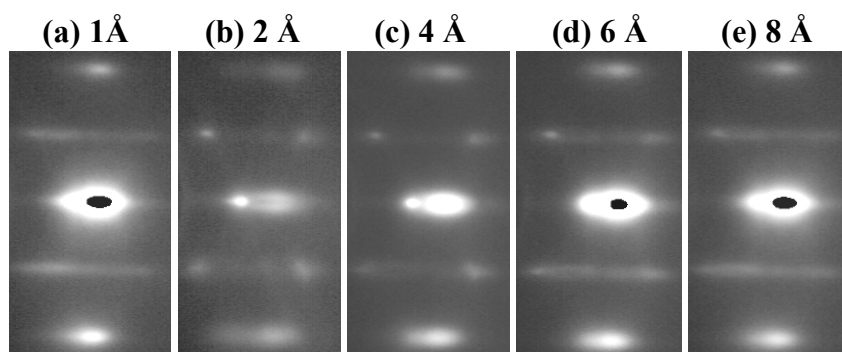
$T_{\text{sub}} = 240^{\circ}\text{C}$

O estudo do início do crescimento da camada de Fe, para as amostras com temperatura de substrato de  $240^{\circ}\text{C}$ , mostra uma evolução importante das características do diagrama RHEED (Figura 3-4) obtido com feixe eletrônico incidente ao longo da direção [100]:

- Após o crescimento de  $1 \text{\AA}$  de Fe (0,7 monocamadas - uma MC de Fe no plano (001) corresponde a  $1,435 \text{\AA}$ ), as linhas de difração do ZnSe, que eram intensas e bem definidas, tornam-se difusas.
- Prosseguindo, após o depósito de  $2 \text{\AA}$  (1,4 MC) de Fe, surgem pontos, característicos de uma difração tri-dimencional, superpostos ao padrão  $c(2 \times 2)$  do ZnSe(001),



- (c) Esses pontos ganham intensidade quando a espessura aumenta para 4 Å (2,8 MC) de Fe. Neste momento, o diagrama é característico de uma superposição de sinais: um sinal 2D constituído de linhas provenientes da superfície lisa do ZnSe e um sinal característico das ilhas de Fe, do tipo 3D.
- (d) e (e) Os diagramas obtidos para recobrimentos de 6 Å e 8 Å de Fe voltam a apresentar linhas definidas, caracterizando uma diminuição da rugosidade da superfície.



**Figura 3-4 - Padrões de difração RHEED obtidos após o crescimento de recobrimentos de Fe com diversas espessuras, com o feixe eletrônico incidente na direção [100].**

Os padrões RHEED analisados indicam que, do início do crescimento até o recobrimento de 4 Å, há um aumento da rugosidade do sistema, tendo em vista o processo de nucleação do Fe. Conforme a quantidade de Fe aumenta, a rugosidade da superfície diminui, indicando a formação do filme contínuo. Adicionalmente, o padrão de linhas observado é característico de uma reconstrução 2x2 induzida por átomos de Se presentes na superfície das ilhas de Fe<sup>141</sup>.

A imagem STM obtida após o crescimento de 1,5 Å (~1 MC) de Fe (Figura 3-5) mostra uma superfície composta por ilhas no seu estágio inicial de nucleação. Observa-se o surgimento de ilhas sem forma definida e com diâmetro médio de 4,7 nm. A fina cobertura de Fe sobre o substrato semicondutor ZnSe dificulta a obtenção de uma boa imagem STM.

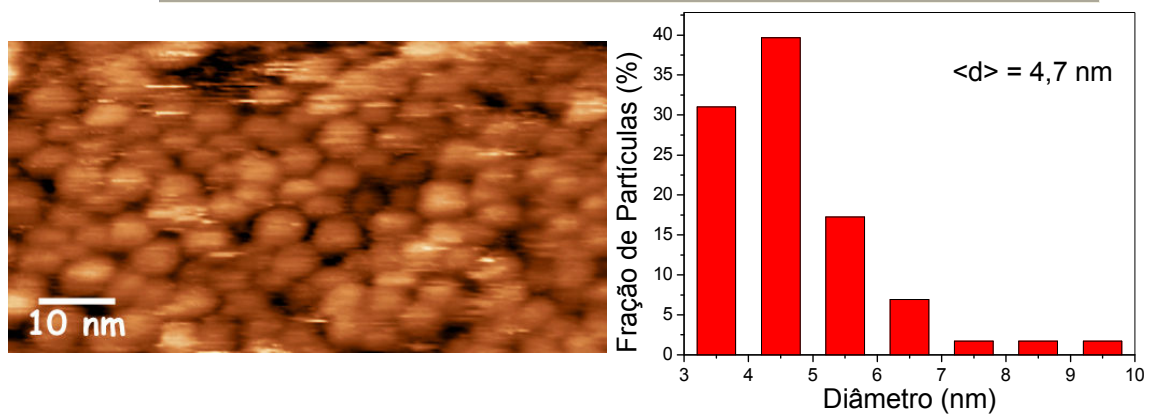


Figura 3-5 – Imagem STM obtida in situ a partir da amostra MBE694 crescida com 1,5Å de Fe e  $T_{\text{sub}} = 240^{\circ}\text{C}$ .

Na Figura 3-6(a), é mostrada uma imagem STM da amostra com uma espessura de Fe de 4Å (MBE700). Ela apresenta ilhas de geometria definida na forma de paralelepípedos com bordas orientadas ao longo das direções  $\langle 110 \rangle$  do substrato, indicando que a partir de certa espessura de Fe depositado (entre os recobrimentos de 1,5 Å e 4 Å), o processo de crescimento é alterado de nucleação para agregação lateral dos átomos de Fe pelas ilhas. Como é possível notar, as partículas se formam com bordas mais alongadas na direção  $[1\bar{1}0]$ . Com isso, foram construídos dois gráficos das distribuições de tamanhos, um para cada direção. Os gráficos da Figura 3-6(b) foram obtidos tomando-se as medidas das bordas nas direções  $[1\bar{1}0]$  (chamada  $L_1$ ) e  $[110]$  (chamada  $L_2$ ). As partículas apresentam um comprimento médio na direção  $[1\bar{1}0]$   $\langle L_1 \rangle = 4,71$  nm, e na direção  $[110]$   $\langle L_2 \rangle = 3,76$  nm, indicando a anisotropia presente no crescimento das ilhas.

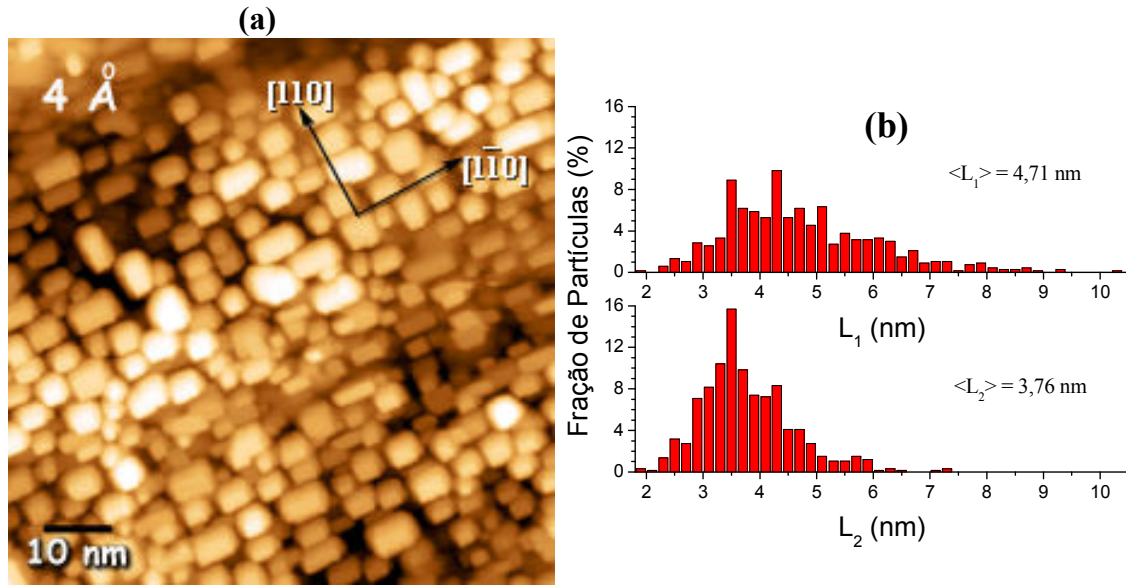


Figura 3-6 – (a) Imagem STM obtida *in situ* a partir da amostra MBE700 crescida com 4 Å de Fe e  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$ . (b) Medidas dos tamanhos dos lados  $L_1$  orientado ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  e  $L_2$  orientado ao longo da direção  $[110]$ .

A imagem STM para 7 Å (4,9 MC) de recobrimento nominal, mostrada na Figura 3-7(a), demonstra que as partículas continuam apresentando geometria de um paralelepípedo, mas agora com a presença de partículas maiores e com menor anisotropia em relação às dimensões das bordas, conforme os dois gráficos da Figura 3-7(b).

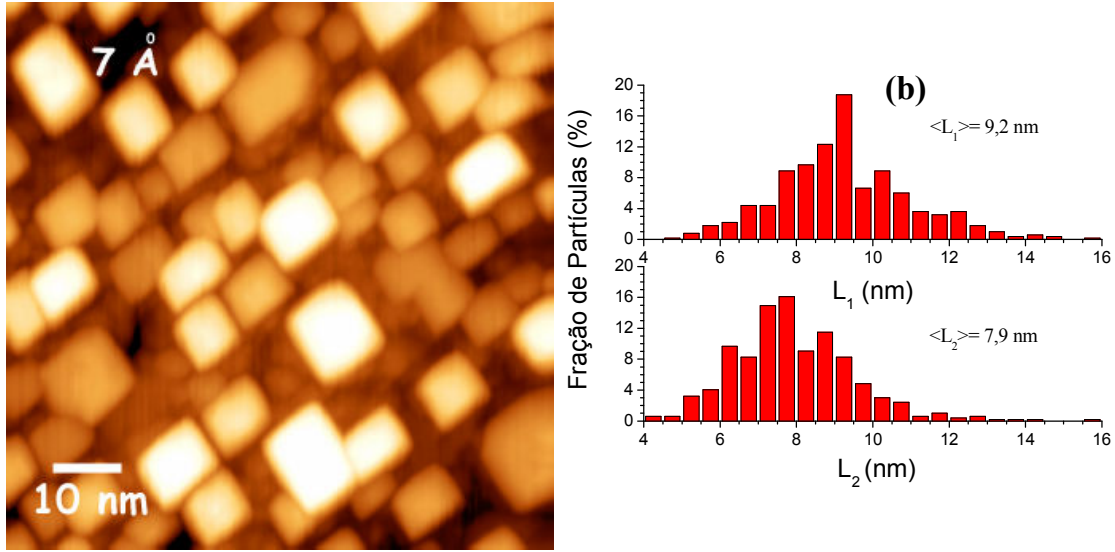


Figura 3-7 - Imagem STM obtida *in situ* a partir da amostra MBE690 crescida com 7 Å de Fe e  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$ .

$$T_{\text{sub}} = 180^\circ\text{C}$$

Não foram observadas diferenças de comportamento entre as amostras crescidas com temperatura de substrato de 180 °C em relação a 240 °C<sup>141,143,131</sup>. Na Figura 3-8 resumimos a morfologia dos filmes de Fe a 180 °C em uma sequência de imagens STM obtidas para crescimento de Fe com espessura de 1,5 Å (1 MC); 4,3 Å (3 MC); 7 Å (5 MC) e 10 Å (7 MC), correspondendo às amostras *a*, *b*, *c* e *d*, da Tabela 3-1, respectivamente. A imagem (a) mostra a formação de partículas com uma distribuição de diâmetro com uma média em torno de 2 nm com um desvio de 4,5 Å e, de acordo com a referência 141, uma altura máxima de 2,8Å, indicando que, temperaturas mais altas favorecem a expansão lateral das ilhas em relação a sua altura.

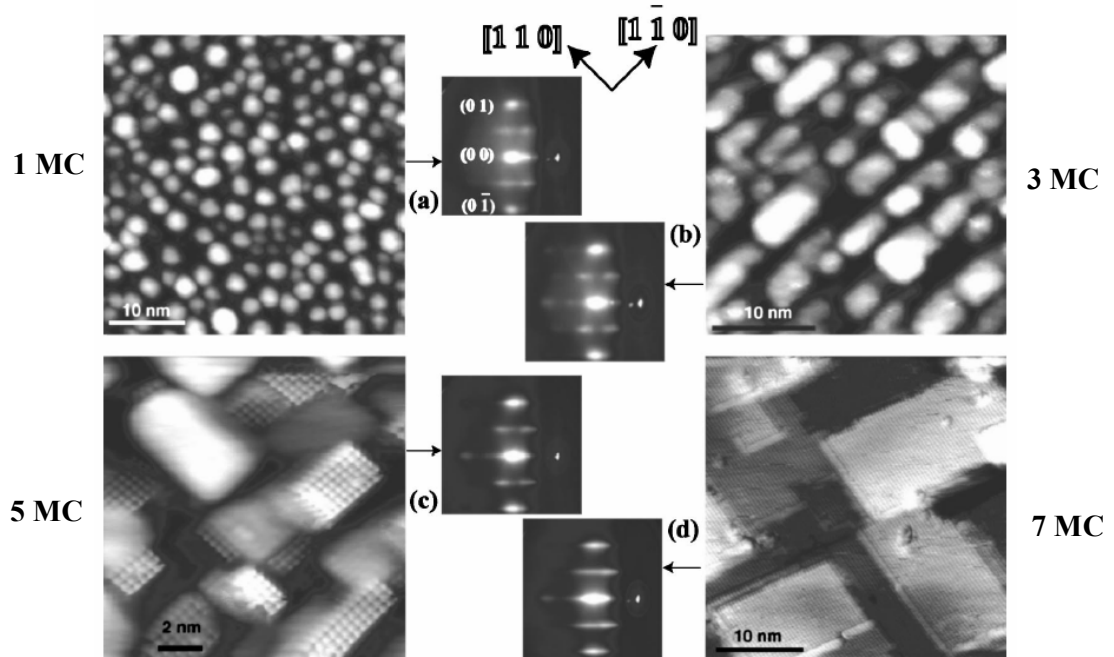


Figura 3-8 – Imagens STM em diferentes coberturas de Fe (1, 3, 5 e 7 monocamadas) em uma superfície ZnSe(001) rica em Zn apresentando uma reconstrução  $c(2 \times 2)$ . Os diagramas RHEED correspondentes a cada recobrimento de Fe são mostrados conforme as indicações.

$$T_{sub} = 35^\circ C$$

O crescimento de uma amostra com 4 Å de Fe com o substrato à temperatura ambiente mostra uma morfologia bastante diferente dos dois casos anteriores, resultando na formação de ilhas aleatoriamente distribuídas e geometricamente desordenadas (Figura 3-9). A esta temperatura de substrato, a imagem STM mostra a existência de ilhas sem forma definida, indicando a sua baixa qualidade cristalina, com dimensões similares às obtidas em outras temperaturas, porém com uma distância inter-partículas muito menor, resultando em uma superfície macroscopicamente mais lisa.

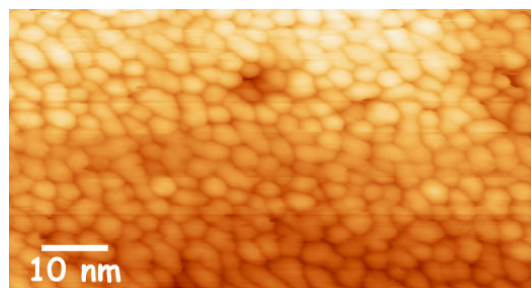
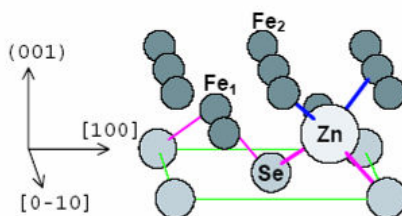


Figura 3-9 - Imagem STM da superfície da amostra com uma cobertura de 4 Å, crescida em  $T_{sub} = 35^\circ C$

### **Discussão dos resultados STM**

A formação de ilhas, durante os primeiros estágios de um processo de epitaxia é resultante da adsorção de átomos com um livre caminho médio de difusão inferior ao tamanho dos terraços existentes no substrato (a discussão a respeito dos terraços é retomada no Capítulo 4). A forma dessas ilhas resulta de um balanceamento entre as energias superficiais (entre ZnSe e Fe), as energias de formação de contornos de domínio e a energia elástica armazenada no domínio, principalmente resultante da pequena diferença de parâmetro de rede entre o substrato (ZnSe) e o material depositado (Fe)<sup>144</sup>. Pode-se somar a este balanço de energia a possibilidade de uma ligação entre os primeiros átomos de Fe depositados e a primeira camada de Se, logo abaixo da camada de Zn superficial, conforme esquema da Figura 3-10. A reconstrução c(2x2) da superfície do ZnSe(001) representa somente a metade da cobertura atômica da superfície, deixando a camada Se, localizada abaixo, exposta e passível de ligação com o Fe depositado. As ligações pendentes do Se são do tipo  $sp^3$ , anisotropicamente orientadas na direção  $[1\bar{1}0]$ , sendo então possivelmente responsáveis pela forma alongada adquirida pelas ilhas de Fe durante os primeiros estágios de crescimento<sup>141,142</sup>.



**Figura 3-10 – Esquema ilustrando a possibilidade de ligação preferencial dos primeiros átomos de Fe nos átomos de Se situados logo abaixo da camada superficial Zn. Este tipo de ligação é possível, pois a reconstrução c(2x2) representa somente a cobertura de metade da superfície por Zn, deixando parte da segunda camada (Se) exposta<sup>141</sup>.**

O aumento das dimensões laterais das ilhas para depósitos acima de 7 Å de Fe concorda com as imagens RHEED correspondentes, evidenciando a formação de um filme contínuo decorrente da percolação das pequenas ilhas.

A mudança na forma das ilhas crescidas para as diferentes temperaturas de substrato mostra que, para baixa temperatura, o comprimento de difusão do átomo de Fe é insuficiente para que ele migre sobre a superfície até encontrar sítios preferenciais, resultando em uma densidade maior de partículas que crescem lateralmente até a percolação mútua. As observações experimentais descritas nesta seção concordam qualitativamente com a previsão da Teoria de Transição de Estado (Transition State Theory - TST)<sup>145</sup>, ou seja, o comprimento de difusão é termicamente ativado quando o sistema é crescido em maiores temperaturas de substrato, possibilitando um arranjo do adátomo de modo a formar ilhas mais espaçadas, favorecendo a epitaxia do sistema.

### 3.4 Estudo de sistemas granulares de Fe imerso em matriz semicondutora ZnSe

#### 3.4.1. *Crescimento de Fe granular na matriz semicondutora ZnSe(001)*

Como foi visto anteriormente, é possível a formação de clusters de ferro sobre uma superfície de ZnSe, com diferentes tamanhos, para espessuras nominais entre 1 Å e 4 Å. Após o estudo realizado sobre o modo de crescimento da cobertura de Fe sobre a superfície de ZnSe, estabelecemos a seguinte estratégia para obter amostras com nanopartículas de Fe imersas em uma matriz de ZnSe: deposição de uma nova camada de ZnSe sobre a cobertura de ilhotas de Fe, preenchendo os espaços existentes entre as ilhas de Fe. Essencialmente, dar origem a um sistema granular composto por nanopartículas de Fe (ferromagnéticas) imersas em uma matriz de ZnSe (semicondutora), conforme esquematizado na Figura 3-11.

Uma série de amostras foi crescida variando-se o número de repetições deste processo de deposição alternada de camadas Fe e ZnSe. Iremos adotar a seguinte nomenclatura para as amostras:  $[ZnSe(45\text{\AA})/Fe(x)_{granular}]_n / ZnSe/GaAs(001)$ , onde se indica que a espessura da camada ZnSe intercalada foi mantida igual a 45 Å para todas as amostras, variando-se somente a espessura  $x$  de Fe depositada em cada camada e a quantidade  $n$  de vezes que o processo foi repetido (ciclos).



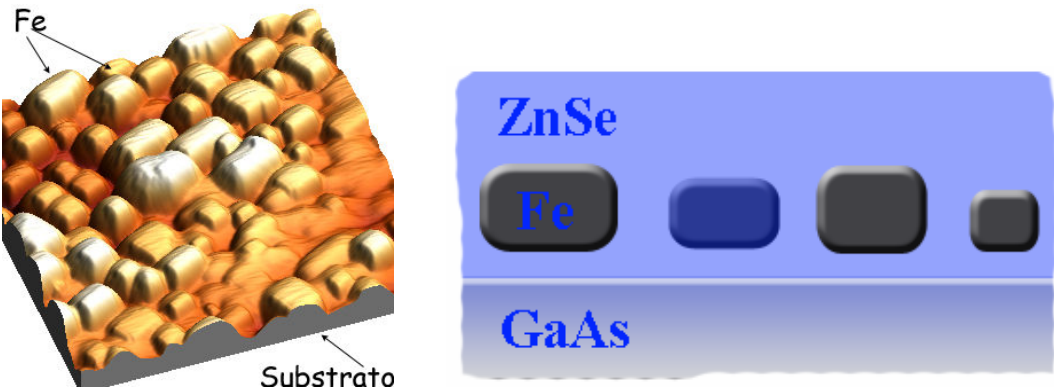


Figura 3-11 – Representação tridimensional obtida a partir de uma imagem STM, mostrando a formação da primeira camada de ilhas de Fe sobre ZnSe(001), sem apresentar relação com os tamanhos envolvidos. (b) Esquema ilustrativo da formação de um sistema granular consistindo de partículas de Fe imersas na matriz semicondutora a partir de camadas descontínuas (com ilhas) de Fe.

A Tabela 3-2 relaciona as amostras crescidas de acordo com a espessura de Fe depositada e o número de ciclos nas temperaturas de substrato de 180°C, 200°C e 240°C.

Tabela 3-2 – Relação das amostras fabricadas para o estudo de partículas nanométricas de Fe imersas em uma matriz ZnSe.

T <sub>sub</sub> =180°C			T <sub>sub</sub> = 200 °C			T <sub>sub</sub> =240°C		
Amostra	x (Å)	n	Amostra	x(Å)	n	Amostra	x (Å)	n
MBE593	3,8	20	MBE748	3	1	MBE705	2	20
						MBE707	3	20
						MBE700	4	20
						MBE726P	3	10

Conforme veremos adiante, as consecutivas etapas de nucleação das camadas de Fe sobre as camadas de ZnSe(45Å) e vice-versa mantém um padrão de camadas constituídas por ilhas de Fe apenas até um certo número limitado ( n < 10) de ciclos. Foram estudadas as propriedades magnéticas e estruturais destes sistemas granulares em função de parâmetros como espessura da camada de Fe, número de ciclos e temperatura de crescimento.

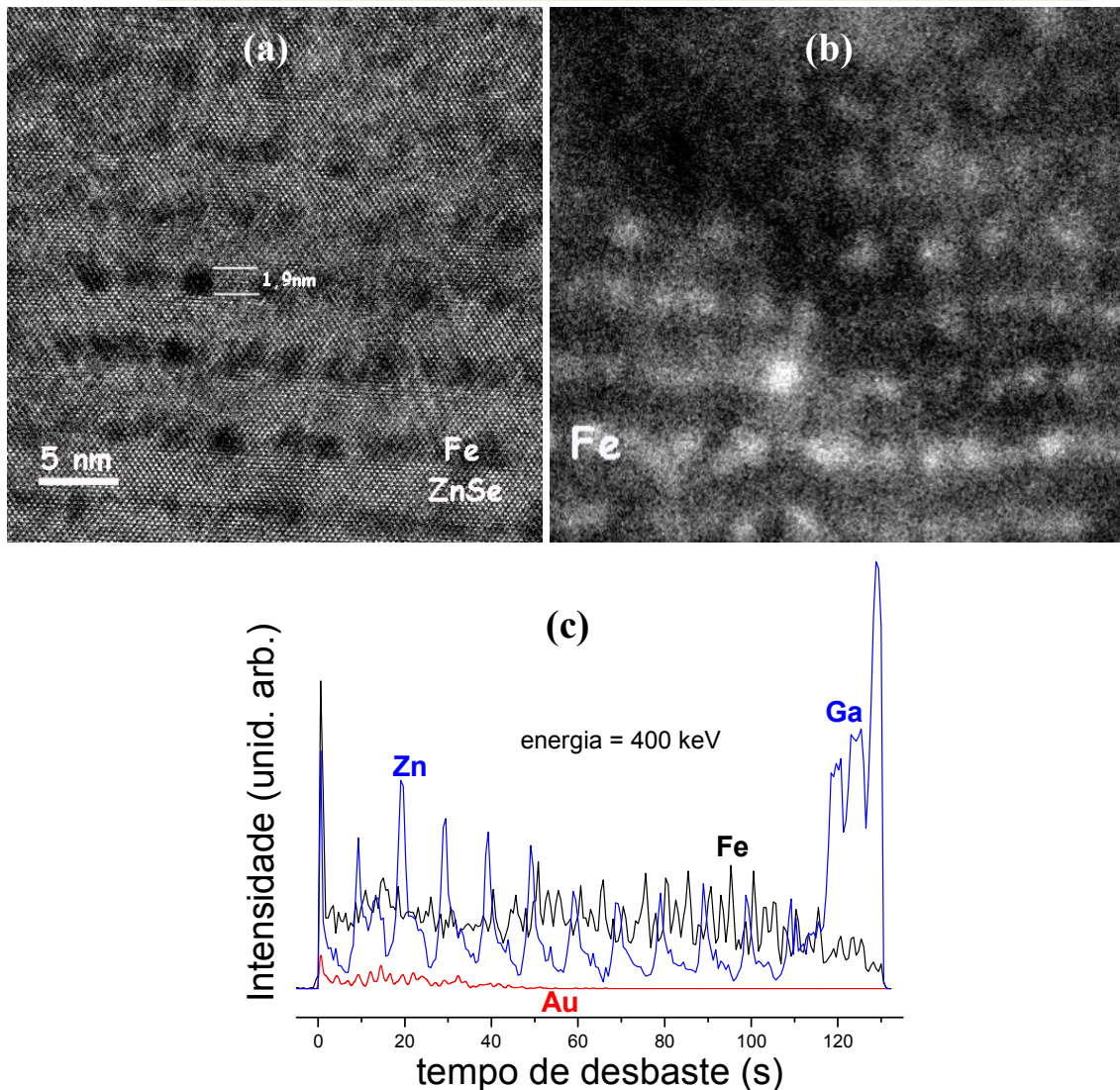


Estas amostras foram estudadas estruturalmente por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), por microscopia de força atômica (AFM) e por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). O comportamento magnético foi investigado por magnetometria SQUID.

### 3.4.2. Morfologia em secção transversal (HRTEM)

Imagens HRTEM foram obtidas em secção transversal com o feixe eletrônico incidente ao longo da direção [010] do substrato GaAs(001), utilizando um microscópio eletrônico JEOL modelo JEM-2100F. Foram utilizadas técnicas convencionais de preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão em secção transversal. O desbaste foi realizado via feixe de íons utilizando um sistema PIPS (“*Precision Ion Polishing System*”) modelo 691 da Gatan.

A Figura 3-12(a) mostra uma imagem em alta resolução obtida a partir da amostra MBE726P - [ZnSe(45Å)/Fe(3Å)]<sub>10</sub>, revelando a presença de partículas escuras com aproximadamente 1,9 nm de altura, dispostas em 7 camadas imersas em uma matriz. Considerando este valor como a altura média das partículas formadas para todos os recobrimentos até 7 Å, os volumes das ilhas mostradas nas imagens STM da Figura 3-6 e da Figura 3-7 podem ser calculados pela multiplicação dos comprimentos laterais  $L_1$  e  $L_2$  com a altura obtida por HRTEM. Desta forma a amostra com 4 Å (MBE700) pode ter seu volume médio estimado em 34 nm<sup>3</sup> e seu volume máximo em 93 nm<sup>3</sup>, e a amostra com 7 Å (MBE690) apresenta 142 nm<sup>3</sup> para o seu volume médio e 330 nm<sup>3</sup> para o seu volume máximo.

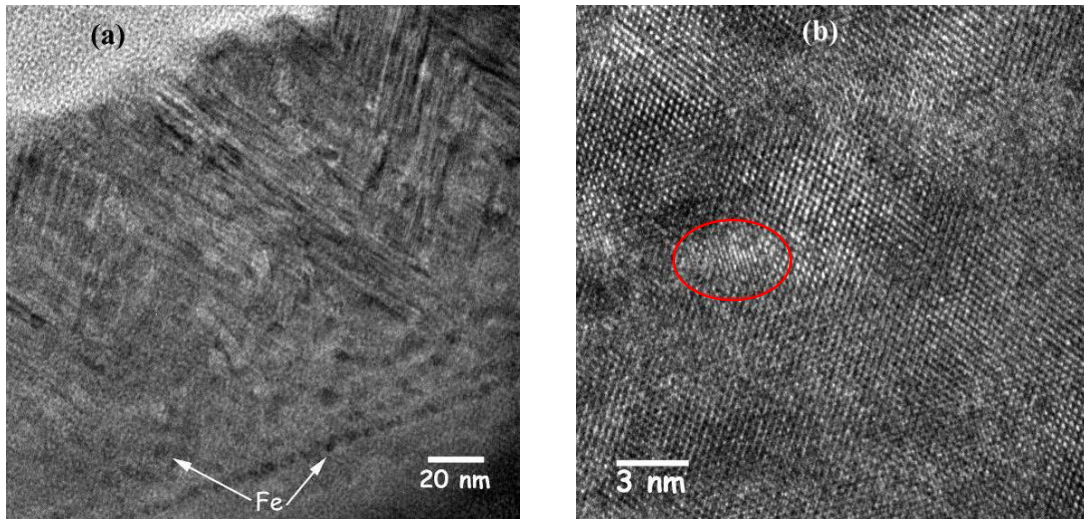


**Figura 3-12 - Imagem HRTEM em seção transversal com feixe eletrônico ao longo de [010] em relação ao GaAs(001). Na imagem observa-se a presença de regiões mais escuras, dispostas em camadas, correlacionadas com a presença de Fe, de acordo com a imagem obtida usando EFTEM (b) . (c) Perfil SIMS dessa mesma amostra revela a formação de 10 camadas de ZnSe.**

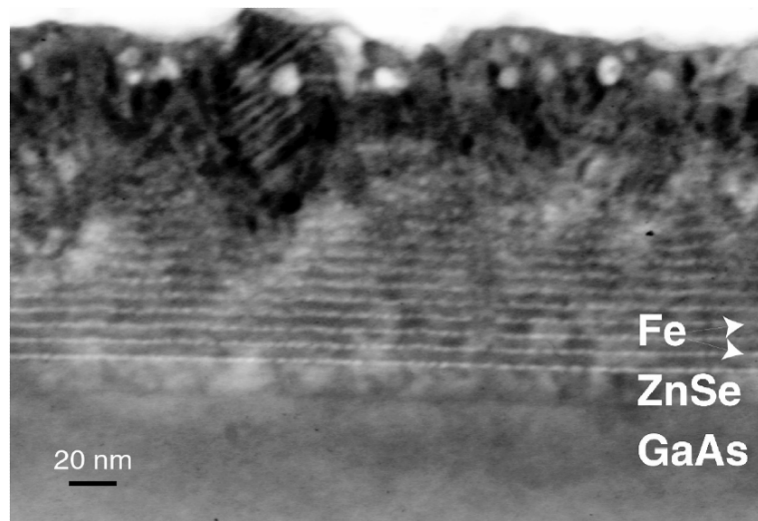
Baseado no espalhamento inelástico de elétrons de alta energia em materiais, o método de Microscopia Eletrônica de Transmissão com filtragem de energia (EFTEM) é capaz de fornecer análises químicas qualitativas. Essas análises geram mapas elementares bidimensionais com resolução espacial inferior a 1 nm. A Figura 3-12(b) mostra uma imagem obtida por EFTEM a partir da mesma região mostrada na Figura 3-12(a). Ela mostra que as regiões de alta densidade eletrônica correspondem à presença de Fe na matriz ZnSe. Na Figura 3-12(c) é mostrado um perfil elementar

obtido através de análise por Espectroscopia de Massa por Íons Secundários (SIMS) durante o desbaste por um feixe de  $\text{Ar}^+$  com energia de 400 keV, correspondente à mesma amostra analisada por HRTEM. O perfil SIMS concorda com as imagens obtidas por HRTEM, porém é possível identificar a formação de 10 camadas de ZnSe (caracterizada pela presença do Zn). No gráfico, Zn e Ga são apresentados na mesma curva, pois a diferença entre os valores de suas massas não permite uma resolução dos elementos ( $M_{\text{Zn}} = 65,37 \text{ g/mol}$  e  $M_{\text{Ga}} = 69,72 \text{ g/mol}$ ). Por estas técnicas não foram encontradas evidências de formação de compostos intermediários.

A Figura 3-13 mostra imagens TEM em secção transversal da amostra MBE700-[ZnSe(45Å)/Fe(4Å)]<sub>20</sub> crescida à  $T_{\text{sub}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Figura 3-13(a), novamente é possível identificar uma linha composta por pequenas regiões escuras, que correspondem às partículas de Fe crescidas na primeira camada, seguida por regiões aleatoriamente distribuídas na matriz. Conforme discutido na seção 3.3, nota-se a formação de discordâncias a partir de 50 nm de espessura do filme de ZnSe, alterando a sua qualidade cristalina, bem como a distribuição das partículas de Fe na matriz ZnSe. A Figura 3-13(b) mostra uma imagem HRTEM, indicando uma alta qualidade cristalina através da regularidade na formação dos planos atômicos. A região circulada indica a formação de uma partícula de Fe imersa na matriz. Uma análise detalhada da interface partícula-matriz não apresenta indícios da formação de compostos intermediários. Imagem HRTEM obtida para a amostra MBE593 também com dez camadas alternadas Fe-ZnSe mas crescida a  $180^\circ\text{C}$ , mostra uma estrutura similar. Novamente, observa-se a formação de discordâncias que promovem a degradação da estrutura granular tipo multicamadas com o aumento do número de ciclos, conforme mostrado na Figura 3-14<sup>131</sup>.



**Figura 3-13 - (a)** Imagem TEM obtida da amostra  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(4\text{\AA})]_{10}$  crescida à  $T_{\text{sub}}=240^{\circ}\text{C}$  mediante a incidência do feixe eletrônico ao longo da direção  $[010]$ . Nessa imagem de baixa magnificação é mostrada a presença de aglomerados de Fe. **(b)** Imagem TEM de alta resolução mostrando a diferença entre as distâncias interplanares da matriz ZnSe. A região circulada exibe detalhe da interface de uma partícula de Fe com a matriz ZnSe.

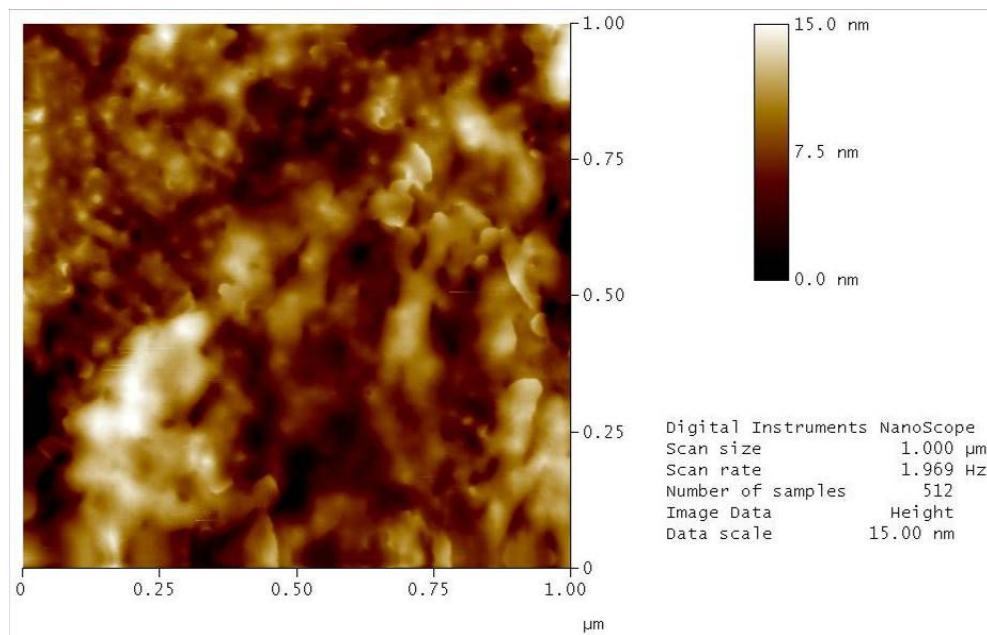


**Figura 3-14 –** Imagem TEM obtida a partir de uma amostra  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(3.8\text{\AA})]_{10}$  crescida à  $T_{\text{sub}} = 180^{\circ}\text{C}$ . O feixe eletrônico incide na amostra ao longo da direção  $[010]$  do substrato GaAs.



### 3.4.3. *Morfologia do filme ao final do depósito (AFM)*

A imagem obtida por microscopia de força atômica (AFM), mostrada na Figura 3-15, foi obtida a partir da amostra  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(2\text{\AA})]_{20}$ , crescida à  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$  (MBE705). Ela mostra que a superfície do filme é rugosa, com variações na altura de até 15nm e uma rugosidade média (RMS) entre 1,5nm e 4,5nm, para uma análise relativa sobre  $1\mu\text{m}^2$  da superfície. Comparando este resultado com as imagens TEM mostradas na Figura 3-13 e Figura 3-14, podemos constatar como já foi anunciado, que a formação de discordâncias influencia na rugosidade superficial das amostras.



**Figura 3-15 - Imagem AFM da superfície de um filme granular Fe-ZnSe crescido a  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$**

Observamos que a formação de discordâncias a partir de  $\sim 50\text{nm}$  de espessura esta diretamente relacionadas com a qualidade cristalina da matriz, a regularidade na distribuição das partículas dentro desta matriz, e que ela influi diretamente na rugosidade superficial do filme. Concluimos que esta degradação progressiva com o aumento do número de ciclos é prejudicial ao estudo dos mecanismos de transporte eletrônico em dispositivos baseados em spin.

#### 3.4.4. Estudo de propriedades magnéticas

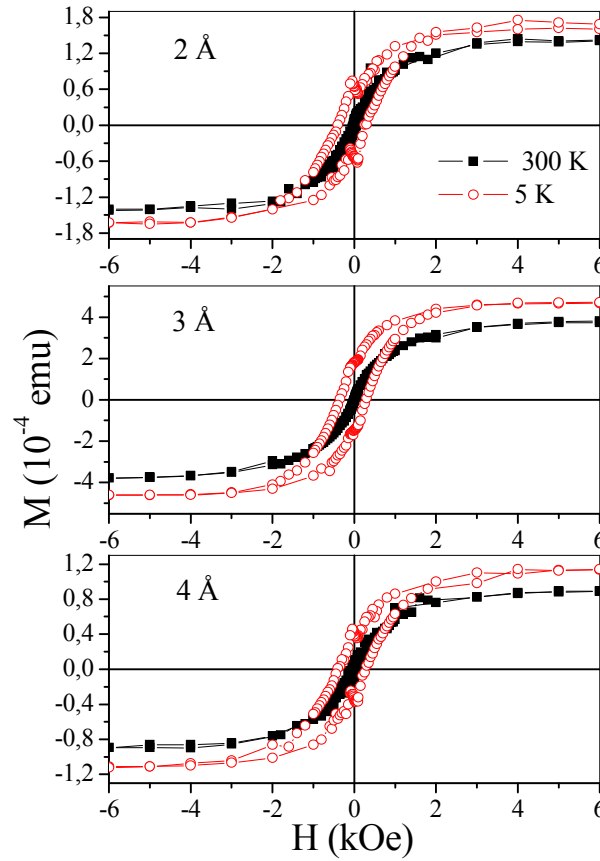
Será apresentado, a seguir, o comportamento magnético das amostras descritas na Tabela 3-2 que foram estudadas por magnetometria SQUID, usando um magnetômetro Quantum Design, modelo MPMS 5S. Foram realizadas medidas de magnetização contra campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) em 5 K e 300 K, sob campo de até 10 kOe aplicado no plano do filme.

Nesta seção focalizamos a análise na série da amostras  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(x\text{\AA})]_{20}$  crescidas à  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$  com número de ciclos de repetição fixo em  $n = 20$ .

Na Figura 3-16 são mostrados ciclos de histerese relativos às amostras crescidas com  $x = 2\text{\AA}$  (MBE705),  $3\text{\AA}$  (MBE707) e  $4\text{\AA}$  (MBE700), onde a componente diamagnética referente ao substrato e ao filme já foi subtraída, conforme descrito no Capítulo 1. É possível notar, estas curvas, uma dependência do campo coercivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ) com a temperatura, cujos valores estão relacionados na Tabela 3-3.

**Tabela 3-3 – Campo Coercivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r/M_s$ ) obtidas das curvas  $M \times H$  das amostras  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(x\text{\AA})]_{20}$  crescidas à  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$ .**

$X (\text{\AA})$	$H_c (\text{Oe})$		$M_r/M_s$	
	T = 5 K	T = 300 K	T = 5 K	T = 300 K
2	350	30	0,5	0,1
3	320	0	0,4	0
4	450	90	0,5	0,1



**Figura 3-16 – Medidas SQUID de curvas  $M \times H$  das amostras crescidas com 20 ciclos de 2 Å, 3 Å e 4 Å de Fe a  $T_{\text{sub}}=240$  °C.**

As curvas  $M \times H$  mostram a presença de pequenos campos coercivos e baixa magnetização de remanência ( $M_r$ ) em 5K. Nota-se ainda que os valores de  $M_r$  são drasticamente reduzidos quando medidos à 300 K. As curvas  $M \times H$  revelam um comportamento típico de um conjunto de pequenas partículas magnéticas, com fraca interação entre si. A significativa redução dos valores de  $H_c$  e  $M_r$  sugere uma transição do estado bloqueado em baixa temperatura para um estado superparamagnético em alta temperatura.

Conforme visto no Capítulo 1, um sistema de partículas em estado superparamagnético pode ser descrito, em uma primeira análise, por uma função de Langevin dependente de um momento magnético médio  $\mu$  por partícula. Esse momento magnético médio corresponde a um volume magnético médio ( $\langle V \rangle$ ) da distribuição de tamanhos de partículas ( $\langle \mu \rangle = M_s \langle V \rangle$  - equação 1.5).

A Figura 3-17 apresenta uma parte do ciclo de histerese mostrado na

Figura 3-16, referente à amostra com 2 Å de Fe à 300 K, bem como seu ajuste ao modelo acima descrito. Nela são separadas as contribuições individuais de cada comportamento magnético, obtidas através de ajustes computacionais com a função de Langevin. A Tabela 3-4 apresenta os valores de  $\langle V \rangle$  calculados, relacionando-os com as espessuras nominais de Fe depositadas, considerando-se  $M_s = 1710 \text{ emu/cm}^3$ , que é o valor da magnetização de saturação do Fe massivo em 298 K. Importante verificar que a formação de aglomerados com volume magnético médio de  $53 \text{ nm}^3$  se encontra dentro da curva de distribuição medida por STM e HRTEM para a amostra com 4 Å, cujo volume médio é  $34 \text{ nm}^3$ , mas apresenta partículas com volume de até  $93 \text{ nm}^3$ .

Os valores encontrados para a componente FM foram  $\sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$ , ou seja, aproximadamente o mesmo em todas as simulações.

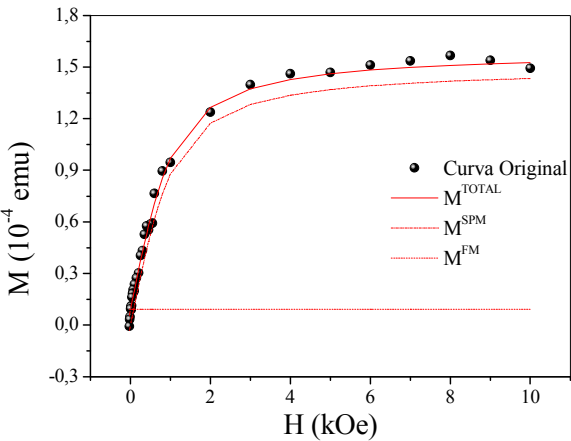


Figura 3-17 – Ajuste computacional da curva de histerese da amostra  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(2\text{\AA})]_{20}$  obtido a partir da soma das contribuições Ferromagnética e Superparamagnética.

Tabela 3-4 – Volumes magnéticos médios das partículas de Fe obtidos a partir de ajustes computacionais aplicados às curvas  $M \times H$  a 300K para amostras  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(x\text{\AA})]_{20}$  crescidas a  $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$  com diferentes espessuras nominais de Fe.

$x \text{ (}\text{\AA}\text{)}$	$\langle V \rangle \text{ (nm}^3\text{)}$
2	53
3	57
4	53



A presença de um conjunto de partículas magnéticas com uma distribuição de volume da ordem de alguns nanômetros cúbicos é confirmada por curvas de magnetização em função da temperatura usando os protocolos *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC), conforme Figura 3-18.

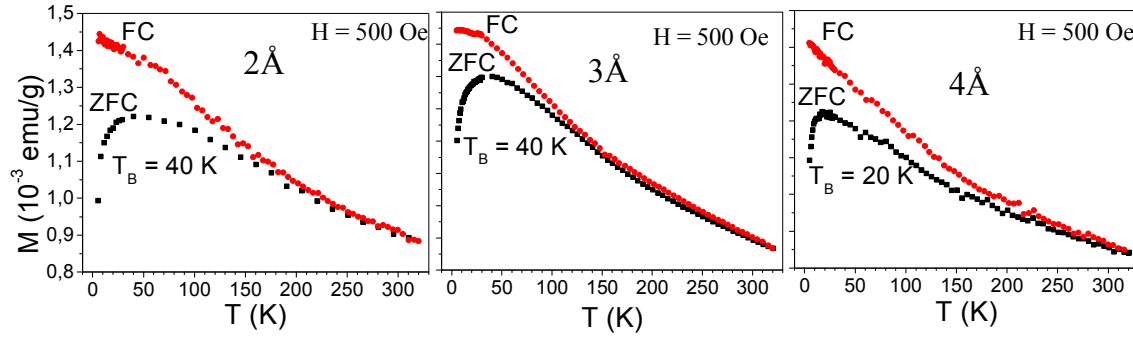


Figura 3-18 – Curvas de magnetização ZFC e FC obtidas a partir das amostras  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(x\text{\AA})]_{20}$  com  $x = 2\text{\AA}$ ,  $3\text{\AA}$  e  $4\text{\AA}$  de Fe (MBE705, MBE707 e MBE700, respectivamente) sob um campo magnético de 500 Oe aplicado no plano do filme.

A irreversibilidade magnética associada com a separação entre as curvas ZFC e FC, e a presença de uma temperatura de bloqueio  $-T_B$  são duas fortes indicações de superparamagnetismo pela presença de nanopartículas magnéticas não-interagentes ou em um regime de fraca interação. Conforme detalhado no Capítulo 1, a temperatura de bloqueio está relacionada com o volume médio por partícula através da densidade de energia de anisotropia magnética (K). A Tabela 3-5 apresenta os valores da constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{ef}}$ ) obtidos a partir da identificação de  $T_B$  com as temperaturas correspondentes ao máximo observado nas curvas de magnetização ZFC e considerando o volume médio das partículas como sendo  $34 \text{ nm}^3$  (tamanho de partícula médio estimado para a amostra  $[\text{ZnSe}(45\text{\AA})/\text{Fe}(4\text{\AA})]_{20}$ ), conforme mostrado na seção 3.4.2.

**Tabela 3-5 – Temperaturas de bloqueio ( $T_B$ ) identificadas através dos valores dos picos nas curvas magnetização ZFC da Figura 3-18. Os valores das constantes de anisotropia efetiva  $K_{ef}$  foram calculados usando os valores dos volumes magnéticos médios da Tabela 3.4.**

$x$ (Å)	$T_B$ (K)	$K_{eff}$ ( $10^5$ J/m <sup>3</sup> )
2	40	4
3	40	4
4	20	2

Comparando estes valores com a constante de anisotropia magnetocristalina do Fe massivo ( $K_1 = 0,5 \cdot 10^5$  J/m<sup>3</sup>), obtém-se valores até 8 vezes maiores do que o valor esperado para o Fe massivo. Cabe dizer que as amostras com  $x = 2$  Å e 3 Å (a obtenção de imagens STM mostrou-se extremamente crítica para recobrimentos de Fe inferiores a 4 Å) provavelmente possuem partículas com volume médio menor do que o valor arbitrariamente estabelecido - admitindo válido o modelo TST mencionado na seção 3.3.1 e um valor fixo  $T_{sub} = 240^\circ\text{C}$  para estas amostras. Consequentemente, um valor de  $K_{ef}$  ainda maior é esperado para estas amostras. De fato, esse valor da constante de anisotropia magnética efetiva (cerca de uma ordem de grandeza maior) do que o valor da anisotropia magnetocristalina do Fe massivo é uma forte indicação que outras componentes de anisotropia magnética estão presentes nas ilhas de Fe. A Ref. 132 deste trabalho exhibe uma detalhada discussão sobre contribuições das diversas componentes de anisotropia de superfície, magnetoelástica e dipolar magnetostática (anisotropia de forma) para o caso específico da primeira camada de ilhas de Fe sobre a superfície ZnSe(001). O caso das amostras  $[\text{ZnSe}(45\text{Å})/\text{Fe}(x\text{Å})]_{20}$  estudadas aqui é bastante complexo tendo em vista a evolução estrutural que acompanha a repetição do número de ciclos de deposição.

Indiretamente, a caracterização magnética permite acompanhar a distribuição de tamanho das partículas de Fe através da largura do máximo observado na curva de magnetização ZFC. Ou seja, o máximo da curva ZFC indica uma distribuição de  $T_B$  que reflete uma distribuição de tamanho das partículas progressivamente desbloqueadas com o aumento da temperatura. Comparativamente, é possível notar

que a curva de magnetização ZFC da amostra com  $x = 4 \text{ \AA}$  apresenta uma largura em torno de  $T_B$  mais estreita do que as outras duas amostras ( $x = 2 \text{ \AA}$  e  $3 \text{ \AA}$ ), indicando que a sua distribuição de tamanho de partículas é a mais estreita do conjunto medido.

O aumento do valor efetivo de  $K$  para as amostras com  $x = 2 \text{ \AA}$  e  $3 \text{ \AA}$  podem estar indicando a presença de pequenas partículas que adicionam uma componente de anisotropia de superfície<sup>140,146</sup> e ainda, de acordo com Marangolo et. al.<sup>141</sup> a presença de componentes de anisotropia fora do plano e unidirecionais no plano da amostra devidas às ligações dos átomos de Fe à superfície de ZnSe que assumem um maior peso quanto menor for a espessura nominal de recobrimento de Fe na amostra.

### 3.5 Conclusões

Neste capítulo foi demonstrada a viabilidade do crescimento de filmes ultra-finos de Fe sobre substratos ZnSe em temperaturas de substrato entre  $180^\circ\text{C}$  e  $240^\circ\text{C}$ , sem evidências da formação de compostos intermediários. O crescimento de finas camadas de Fe ( $< 7 \text{ \AA}$ ) gera ilhas anisotropicamente orientadas com comprimento  $L_1$  ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  maior do que o comprimento  $L_2$  ao longo da direção  $[110]$ . A origem desta anisotropia ainda é uma questão não totalmente compreendida. Uma das possibilidades é que ela seja resultante de uma ligação dos primeiros átomos de Fe com ligações  $sp^3$  pendentes na camada Se exposta pela reconstrução  $c(2 \times 2)$  do ZnSe, favorecida para temperaturas de substrato entre  $180^\circ\text{C}$  e  $240^\circ\text{C}$ .

Conseguimos também mostrar o crescimento do sistema granular  $[\text{ZnSe}(45 \text{ \AA}) / \text{Fe}(x)_{\text{granular}}]_n / \text{ZnSe} / \text{GaAs}(001)$  por MBE, estrutura que guarda um padrão regular na formação das camadas Fe-ZnSe para até  $n = 10$  ciclos. Medidas HRTEM e EELS mostram a formação de partículas de Fe imersas na matriz ZnSe(001) sem indícios de formação de compostos intermediários. Curvas de histerese magnética e ZFC-FC por magnetometria SQUID revelam um comportamento típico da presença de

um conjunto de pequenas partículas magnéticas com fraca interação e distribuição de tamanhos mais estreitas para a amostra crescida com 4 Å em relação às com 2 Å e 3 Å. O cálculo do volume magnético médio por partícula, a partir das curvas  $M \times H$  em estado superparamagnético, para a amostra com recobrimento nominal de 4 Å de Fe, indica a formação de aglomerados com  $53 \text{ nm}^3$ , valor que se encontra dentro da curva de distribuição de tamanhos medida por STM. Considerando o volume de  $34 \text{ nm}^3$  obtido por STM e HRTEM para a amostra com 4 Å, a constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{ef}}$ ), calculada a partir da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), é 8 vezes maior do que o valor da constante de anisotropia magnetocristalina encontrado para o Fe massivo, sugerindo a presença de componentes adicionais de anisotropia magnética.

Com o objetivo de compreender melhor a presença destas componentes de anisotropia magnética em sistemas ZnSe-Fe, estão sendo preparados experimentos de ressonância ferromagnética (FMR)

Medidas de magnetotransporte de amostras crescidas com  $n = 10$  e 20 ciclos foram realizadas, mas a elevada resistência elétrica do sistema impossibilitou a obtenção de curvas de corrente versus tensão e de magnetoresistência que pudessem ser adequadamente analisadas.

As propriedades físico-químicas do sistema ZnSe-Fe mencionadas ao longo deste capítulo o tornam interessantes tanto do ponto de vista da física fundamental como da tecnologia. Já existe um razoável controle sobre o seu crescimento por MBE, com uma alta reprodutibilidade na formação das diferentes estruturas. Especificamente em sistemas granulares ZnSe-Fe, provavelmente uma reestruturação em parâmetros como a diminuição da espessura das camadas ZnSe, resultando em junções túnel com resistências elétricas mensuráveis seja necessária.

# Capítulo 4

## Estudo de filmes finos de MnAs epitaxialmente crescidos sobre GaAs(111)B vicinal (desalinhamento 2°)

### 4.1 Introdução

O crescimento de filmes epitaxiais de MnAs sobre substratos de GaAs(111)B tem atraído grande interesse devido ao potencial tecnológico desse sistema para a fabricação de junções túnel magnéticas (MTJ), onde usa-se uma barreira túnel entre dois eletrodos MnAs ferromagnéticos<sup>147, 148, 149</sup>. A utilização de substratos vicinais, porém, continua marginal e poucos estudos foram relatados na literatura. Estes substratos apresentam, potencialmente, uma série de vantagens em relação aos substratos nominais, principalmente para a elaboração da camada “*buffer*” de GaAs, uma vez que a vicinalidade permitiria eliminar a formação do crescimento piramidal do GaAs.

O processo de crescimento de materiais sobre superfícies vicinais pode induzir, entretanto, um fenômeno de *acumulação de degraus* (*step bunching*), cujos processos intrínsecos de auto-organização podem originar estruturas nanométricas com morfologia anisotrópica e, para materiais magnéticos, com uma forte anisotropia magnética inerente<sup>150</sup>.

Neste capítulo, será apresentado um estudo sobre a evolução da morfologia de filmes finos de MnAs crescidos sobre superfícies vicinais GaAs(111)B desorientadas em 2° segundo a orientação [110]. Foram realizadas análises *in situ* por STM em função da temperatura de crescimento dos filmes de MnAs para uma espessura de camada constante da ordem de 1000 Å.

#### 4.1.1 Superfícies vicinais

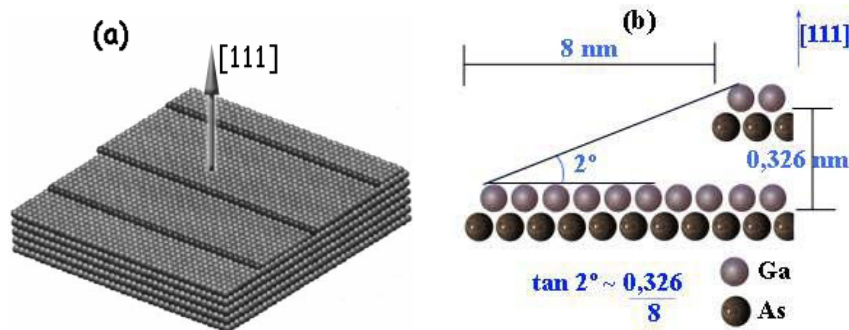
Uma superfície vicinal é obtida a partir de um corte ou de um polimento ligeiramente inclinado em relação à uma superfície de alta simetria do cristal. O resultado é que a superfície formada apresenta uma sucessão de planos densos separados por degraus atômicos ou moleculares dependentes da direção e inclinação do corte. Nos semicondutores com estrutura *zincoblenda*, são definidos dois tipos de superfícies vicinais (111):

Tipo A : O corte é realizado na direção  $[-211]$ . Esta superfície apresenta bordas paralelas a  $[0-11]$  com duas ligações pendentes;

Tipo B : O corte é realizado na direção  $[2-1-1]$ . Esta superfície apresenta bordas paralelas a  $[0-11]$  com uma única ligação pendente.

A Figura 4-1(a) mostra esquematicamente uma superfície vicinal genérica. Enquanto a presença de degraus é obrigatória em qualquer superfície cristalina durante o processo de crescimento ou de dissolução, todavia eles são criados ou destruídos no processo. Em contraste, em uma superfície vicinal uma alta concentração de degraus é artificialmente induzida.

No nosso caso, utilizamos uma superfície de GaAs(111) desorientado de 2° segundo a direção  $[110]$ . A Figura 4-1(b) ilustra uma superfície vicinal com uma distância de 0,326 nm entre dois planos moleculares de Ga-As ao longo da direção  $[111]$ . O ângulo de desorientação impõe a formação de terraços com 8 nm de largura.



**Figura 4-1 – Ilustração de uma superfície vicinal de GaAs(111).** (a) Representação esquemática de uma superfície vicinal formando degraus atômicos<sup>151</sup>. (b) Ilustração representando a formação de degraus em uma superfície vicinal GaAs(111)B com desalinhamento de 2°.

#### 4.1.2 Epitaxia em superficies vicinais

Em relação a uma superfície nominal, a vicinal introduz uma distribuição periódica de degraus segundo uma direção cristalina bem definida. Então, durante o crescimento epitaxial, os átomos que chegam aos terraços serão submetidos a uma forte anisotropia de difusão. Paralelamente aos degraus, eles encontram o mesmo tipo de obstáculo que no caso de uma superfície nominal, porém perpendicularmente, eles encontram uma sucessão de bordas de degraus montantes e descendentes, que geram uma assimetria na vizinhança química dos átomos superficiais. Esta quebra na simetria química dá origem a sítios preferenciais para a captura e incorporação aos átomos que chegam à superfície a partir do fluxo atômico ou molecular, alterando a cinética de crescimento.

É possível dividir a cinética do crescimento em duas regiões termodinâmicas. Em baixa temperatura (energia insuficiente) os átomos são anexados no degrau em que pousam ( $l_D < l$ , onde  $l_D$  é o comprimento de difusão do átomo na superfície e  $l$  é a largura do terraço). Quando a temperatura torna-se suficiente, eles poderão mudar de terraço por mecanismos de “salto” (*jumping*), permitindo a difusão entre os degraus ( $l_D > l$ ).

Um outro fator muito importante a considerar, é a ligação química presente nas bordas dos degraus: simples ou dupla ligação. A Figura 4-2(a) mostra que o empilhamento de átomos em semicondutores com estrutura cúbica de face centrada na direção [111], como exemplo o GaAs, gera dois tipos de bordas: Tipo A, onde os átomos superficiais apresentam duas ligações pendentes, e o Tipo B, onde há apenas uma ligação pendente, consequentemente mais estável. Sendo que a reatividade é aumentada com o número de ligações pendentes, então a escolha da direção de corte determina o tipo de borda de degrau obtido. A Figura 4-2(b) mostra que, no caso de semicondutores com estrutura hexagonal compacta como o MnAs, a presença de bordas A e B é alternada em uma mesma direção de corte para dois degraus sucessivos separados por um degrau molecular de MnAs.

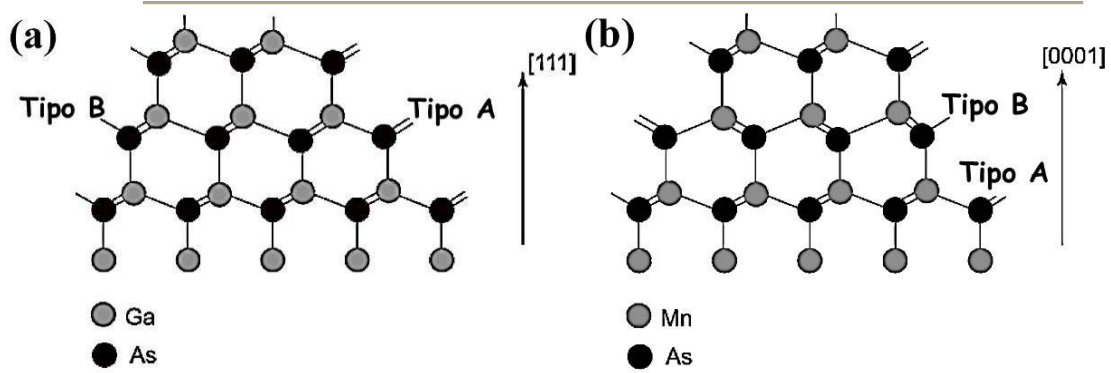


Figura 4-2 – Modelo esquemático mostrando que (a) o empilhamento *fcc* em [111], como o GaAs, possibilita a escolha do tipo de borda de degrau formada de acordo com a direção de corte e (b) o empilhamento *hcp* na direção do eixo C, como o MnAs, cria a presença alternada de dois tipos distintos de borda em uma mesma direção de corte.

A presença de assimetrias nas bordas dos degraus podem acumular os dois tipos de degraus em pares A-B, ou, dependendo da vicinalidade e condições de crescimento, formar duplos degraus ( $D_B$ ) dividindo dois degraus adjacentes<sup>152</sup>. Este fenômeno é conhecido como acumulação de degraus (*step bunching*) e gera a formação de largos terraços criados por sucessivos degraus monoatômicos orientados ao longo da direção de maior simetria do cristal. De origem complexa, este fenômeno pode ocorrer devido à presença de impurezas e à anisotropias de difusão. Descartando a presença de impurezas no crescimento por MBE, as anisotropias de difusão podem ser relacionadas a diferentes mecanismos que competem entre si. Instabilidades nos degraus originadas por tensão (stress) elástica<sup>153,154</sup> e efeito Ehrlich-Schwoebel, com uma natureza cinética que dissimetrisa a possibilidade de incorporação dos adátomos nos diferentes degraus<sup>155</sup>.

Uma superfície vicinal será estável durante o crescimento somente se três condições básicas forem satisfeitas: (i) os adátomos que difundem na superfície devem ser incorporados preferencialmente nos degraus ao invés de formarem novos centros de nucleação no meio do terraço; (ii) os terraços devem manter estatisticamente o mesmo tamanho; (iii) os degraus devem ser retilíneos.

Com isso, o comprimento de difusão  $l_D$  dos átomos numa dada superfície, devem ser maiores do que a largura ( $l$ ) dos terraços, privilegiando a formação de



degraus retilíneos e definidos. Caso contrário, com  $l_D < l$ , os átomos tendem a formar novos centros de nucleação, levando a formação de uma superfície chamada 3D..

#### 4.1.2.1 Acumulação de degraus relacionada a tensão elástica

A tensão elástica criada durante o processo de crescimento é, basicamente, originada por dois tipos de interações. Primeiro, o fluxo de adátomos interage com a superfície, gerando um campo de forças esquematizado na Figura 4-3(a). Este campo de forças, originado pela diferença de ligações pendentes superficiais, diminui a simetria local, tornando energeticamente desfavorável manter um átomo no centro do terraço. A existência de um conjunto de degraus pode descrever esta instabilidade como uma rede de domínios periódicos, que cria um campo de tensão superficial entre os diferentes degraus (Figura 4-3(b)). Segundo, quando somente tensões elásticas são consideradas, guiadas por interações do tipo degrau-degrau e adátomo-degrau, o crescimento pode ocorrer pela anexação imediata e completa dos adátomos<sup>156</sup>, ou após a difusão dos mesmos sobre a superfície até sítios preferenciais induzindo uma atração degrau-degrau<sup>157</sup>.

No nosso caso, o importante desacordo existente entre os parâmetros de rede do MnAs e do substrato (6,8% em temperatura ambiente) pode induzir ainda outras componentes que devem ser levadas em conta no balanço de forças elásticas, que é por si só complexo<sup>158</sup>.

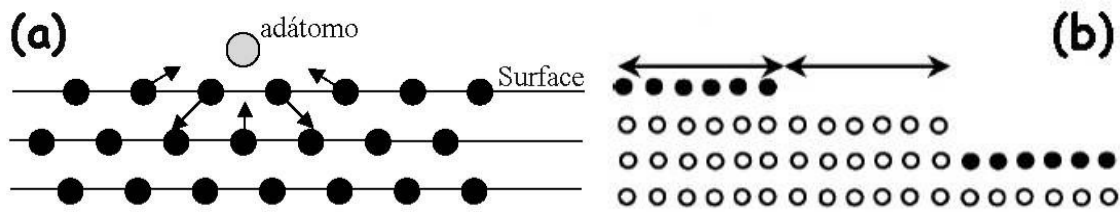


Figura 4-3 – Representação do campo de forças gerado pela interação adátomo – superfície (a) e degrau-degrau (b).

#### 4.1.2.2 Acumulação de degraus relacionada à anisotropia de difusão

Geometricamente, os degraus maiores possuem maior probabilidade de adsorverem adátomos, que, tendo energia suficiente, poderão difundir entre degraus. Em condições dinâmicas, isto gera uma corrente atômica ( $\vec{j}(\vec{m})$ ) ao longo da direção de propagação dos degraus.

Em metais, a instabilidade gerada na borda dos degraus cria uma barreira que impede o adátomo de se propagar em direção ao degrau inferior e o obriga a anexar-se no degrau superior, conforme Figura 4-4(a). Isto faz com que terraços maiores diminuam de tamanho mais rapidamente, levando a uma distribuição uniforme de tamanhos de degraus. Em semicondutores, esta instabilidade impede o adátomo de difundir-se em direção ao degrau superior, privilegiando o aumento no tamanho de terraços maiores, conforme Figura 4-4(b).

Em seu trabalho inicial sobre movimento de degraus em superfícies cristalinas, R.L. Schwoebel<sup>155</sup> descreve a diferença entre estes dois diferentes sistemas através da existência de um pseudopotencial, que determina a atração ou repulsão dos degraus, dependente das características intrínsecas de anisotropia de captura de cada tipo de superfície. Trabalhos atuais classificam como uma barreira Ehrlich Schwoebel (ES) para o caso de metais (Figura 4-4(a)) e uma barreira Ehrlich Schwoebel inversa (iES) para o caso de semicondutores (Figura 4-4(b))<sup>159,160</sup>.

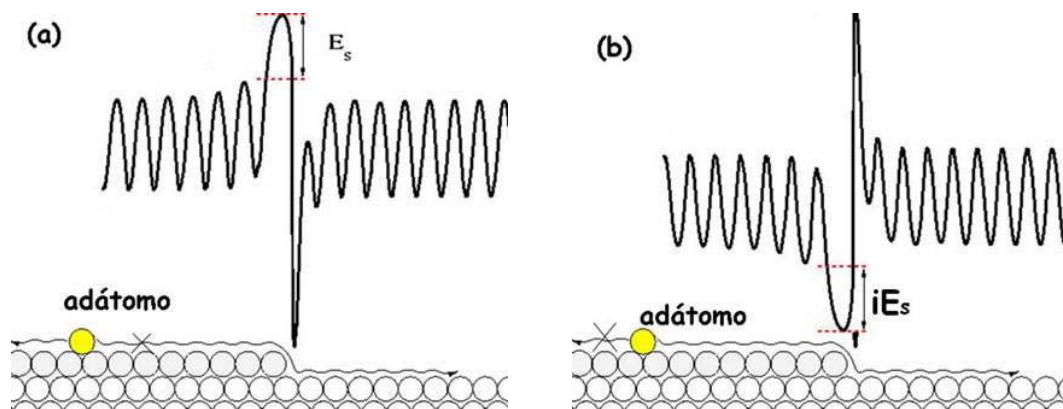


Figura 4-4 – Instabilidades nas bordas dos degraus gera um pseudopotencial do tipo ES para metais e iES para semicondutores que influencia a dinâmica dos adátomos.

Mesmo que a existência da barreira ES deva ser levada em conta no nosso caso, acreditamos que ela não esteja entre os motores do “*step-bunching*” que observamos, conforme será descrito mais adiante. Primeiramente, porque as energias calculadas para esta barreira são baixas, observáveis na maior parte do tempo a baixas temperaturas. No nosso caso, encontramos-nos bastante próximos da temperatura de sublimação do MnAs. Segundo, uma barreira do tipo ES produziria um serpenteamento (“*meandering*”) dos degraus que no nosso caso, conservam uma considerável linearidade para todas as temperaturas<sup>161</sup>.

## 4.2 Experimental

Foram crescidos filmes de MnAs sobre substratos monocristalinos de GaAs(111)B desorientados de 2°, com direção de corte na direção [2-1-1]. Após introduzidas na câmara MBE, os substratos são aquecidos à aproximadamente 600 °C, em UHV, para a dessorção do óxido presente na superfície. Uma camada tampão (*buffer*) foi crescida sob uma pressão de As de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr, por 10 ciclos de 30 segundos, levando a uma taxa de crescimento de 15 Å/min, com intervalos de 2 minutos para estabilização do filme, controlando-se a temperatura do substrato em aproximadamente 550 °C.

O mesmo procedimento para preparação do substrato foi usado para crescer filmes MnAs com 100 nm de espessura com temperatura de substrato entre 220°C e 330°C guardando rigorosamente os mesmos parâmetros de crescimento e a espessura. Estas amostras foram, então, analisadas *in situ* por STM. A dinâmica do processo de crescimento foi acompanhada *in situ* por difração de elétrons de alta energia (RHEED).

### 4.3 Resultados e discussões

#### 4.3.1. *GaAs/GaAs(111)B 2° off*

Durante o crescimento da camada inicial de GaAs, o padrão de difração RHEED exibiu linhas bem definidas e intensas, características de uma superfície lisa. Uma imagem típica da superfície da camada tampão de GaAs, obtida por STM, antes da deposição do MnAs é apresentada na Figura 4-5. Observa-se um padrão típico de uma superfície vicinal, com uma sucessão de terraços separados por degraus bi-atômicos (um plano composto de Ga e As). Um perfil desta imagem mostra terraços com largura média  $\langle L \rangle \sim 9$  nm e altura média  $\langle H \rangle \sim 0.34$  nm, valores que correspondem às dimensões atômicas esperadas para o GaAs(111)B com 2° de desorientação, conforme mostrado na Figura 4-1(b). Portanto, este procedimento leva a uma superfície GaAs(111)B padrão, após a desorção térmica e crescimento da camada tampão de GaAs.

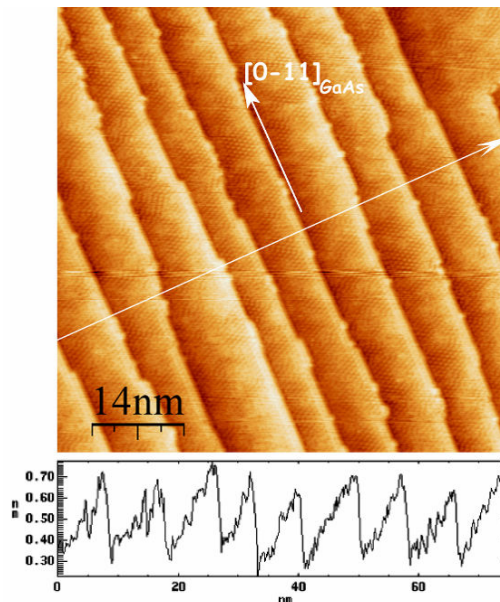
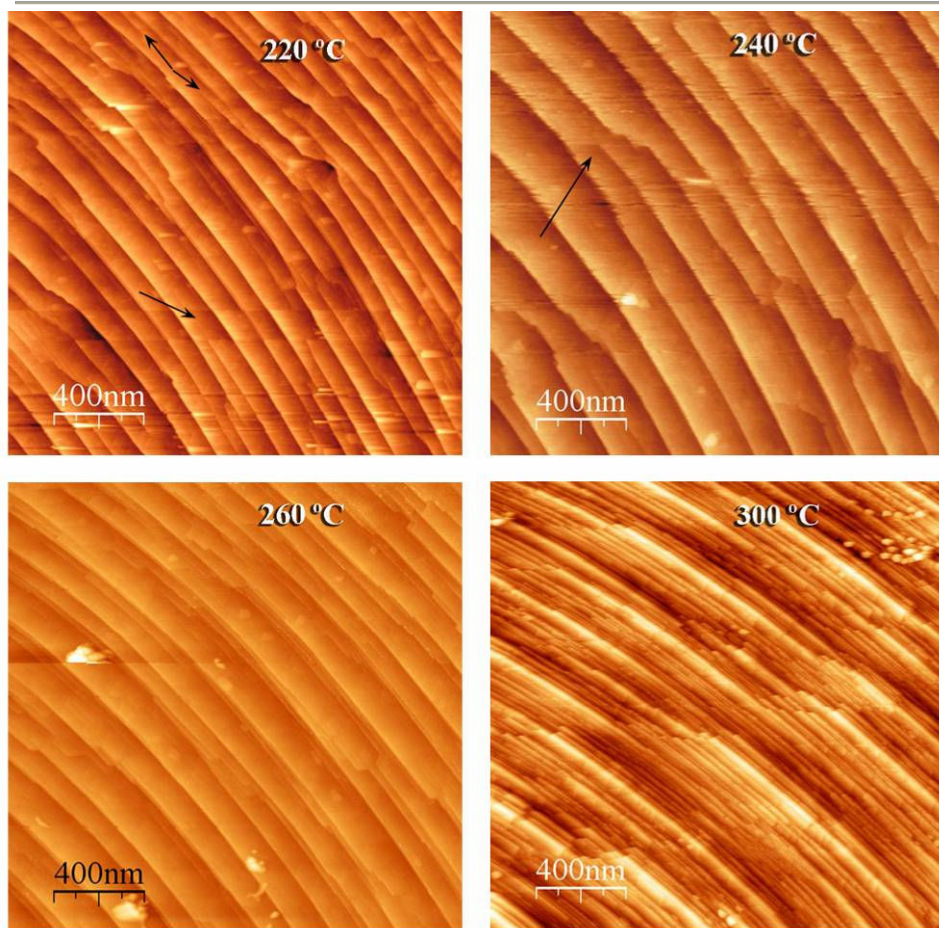


Figura 4-5 – Imagem STM obtida a partir de uma superfície GaAs(111)B com desalinhamento de 2°.

#### 4.3.2. *MnAs/GaAs(111)B 2° off*

De acordo com análises RHEED e HRTEM, o crescimento de MnAs sobre GaAs segue a relação: MnAs(001) //GaAs(111) e MnAs[-100]//GaAs[0-11]. Após o crescimento de uma epicamada com 100 nm de MnAs em diferentes temperaturas de substrato, imagens STM in situ foram obtidas, para se investigar a evolução da morfologia superficial dos filmes. Como mostrado na Figura 4-6, a anisotropia do substrato é preservada, com terraços alinhados ao longo de  $[0\bar{1}1]$ . Os filmes MnAs, todavia, apresentam terraços com tamanhos diferentes em relação à superfície GaAs inicial. Foi também observada uma importante variação da morfologia destes terraços em função da temperatura de deposição.

As imagens STM mostram claramente a presença do fenômeno de acumulação de terraços (step bunching) durante o crescimento de MnAs. Os tamanhos dos terraços são muito maiores do que no substrato de GaAs, sendo que os diferentes terraços encontram-se separados por múltiplos degraus. Como descrito na seção 4.1.2, a compreensão deste fenômeno é complicada, dependendo de vários parâmetros relacionados com a cinética do crescimento e da estrutura do filme. Entre outras coisas, o grande desacordo de parâmetro de rede entre o MnAs e seu substrato de GaAs pode contribuir de maneira importante para isso.



**Figura 4-6 –** Imagens STM com 1500  $\mu\text{m}$  x 1500  $\mu\text{m}$  obtidas após o crescimento de  $\sim 100$  nm de MnAs sobre substratos vicinais GaAs(111)B com desalinhamento de 2°, em diferentes temperaturas de substrato. As setas indicam a formação de estruturas do tipo “zipple-ripper”.

Foi realizado um detalhado estudo estatístico destas imagens STM das amostras crescidas com diferentes temperaturas de substrato. A Figura 4-7 resume os valores das larguras médias  $\langle L \rangle$  dos terraços, obtidos a partir de medidas diretas nas imagens.



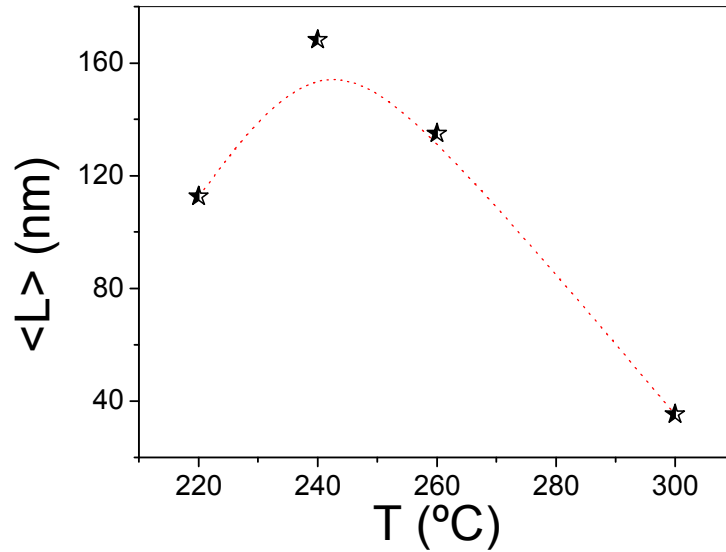


Figura 4-7 – Estatística dos valores médios das larguras  $\langle L \rangle$  dos terraços obtidos a partir de medidas diretas feitas sobre as imagens STM mostradas na Figura 4-6.

Para as amostras crescidas em 220°C e 240°C, é observada uma tendência a acumulação de degraus, que conserva uma morfologia retilínea e leva à formação de terraços largos. A amostra crescida a 220°C revela a formação de estruturas do tipo “*ripple-zipper*” (marcada por setas na Figura 4-6), característica de sistemas vicinais submetidos a campos de tensão, que é menos pronunciado para a amostra crescida a 240°C. Nas amostras crescidas em 260°C e 300°C o tamanho dos terraços diminui com o aumento da temperatura. Provavelmente, isto é associado com a mudança na rugosidade superficial e pode indicar o início de um processo de sublimação.

As análises STM in situ sugerem que a formação dos terraços de MnAs durante o crescimento é governada por campos de tensão, criando dois regimes termodinâmicos distintos. Um para temperaturas de substrato inferiores a 240°C, onde o comprimento de difusão dos átomos é menor do que a largura dos terraços. Com isso, os átomos são adsorvidos no próprio degrau em que pousam. A assimetria gerada pelos campos de tensão dominam o processo lavando à acumulação de degraus.

Um segundo regime ocorre para as temperaturas entre 260°C e 300°C, onde uma energia cinética adicional aumenta o comprimento de difusão dos átomos ( $l_D$ ), permitindo a sua translação entre os terraços e diminuindo a acumulação de degraus. O aumento de  $l_D$ , também diminui a aparência de “*ripple-zipper*”, que são originados pela diferença de fase na propagação ao longo dos terraços.

Sugahara et. al.<sup>150</sup> descrevem a temperatura em que ocorre o aumento no tamanho dos degraus como o início da ativação térmica do fenômeno de acumulação de degraus.

A presença de duplos degraus ( $D_B$ ) entre dois degraus adjacentes é observada na linha de perfil da Figura 4-8, obtida a partir da amostra crescida a temperatura de 280 °C<sup>162</sup>.

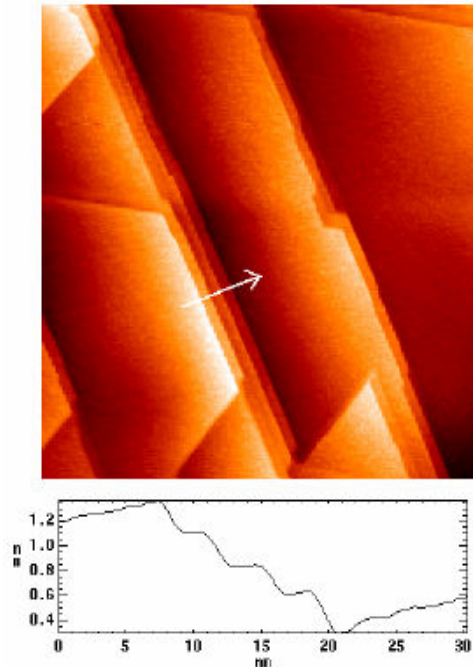


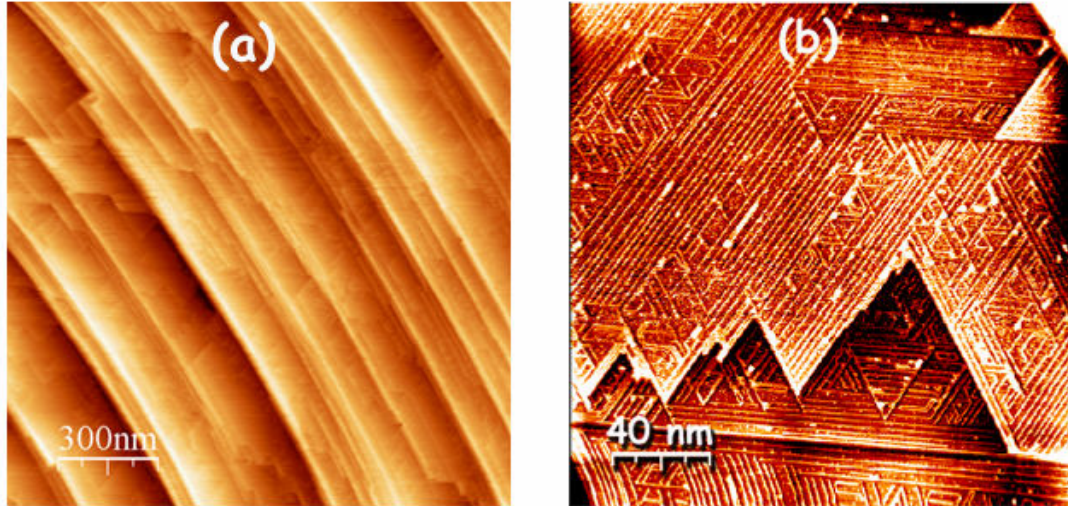
Figura 4-8 - Imagem STM obtida a partir da amostra crescida com temperatura de 280 °C, mostrando a formação de duplos degraus.

#### 4.3.3. Efeito de recozimento

A imagem STM da amostra crescida com temperatura de substrato de 330°C é mostrada na Figura 4-9(a). É possível visualizar a formação de degraus maiores em relação à amostra crescida à 300 °C, e a presença de bordas totalmente irregulares. Trabalhos anteriores<sup>162</sup> relatando o efeito do recozimento em vácuo de amostras preparadas em condições similares, mostram que esta temperatura leva à formação de irregularidades nos terraços que podem ser atribuídas provavelmente à difusão de pares As-Mn, levando à dessorção de átomos de As. A existência de bordas



instáveis pode induzir à formação de dois tipos de bordas: retilíneas e em zigue-zague. A Figura 4-9(b) mostra uma imagem STM em uma escala de 200 nm x 200 nm da mesma região, onde é mostrado um terraço com bordas irregulares.



**Figura 4-9 - Imagens STM em diferentes ampliações da amostra crescida à temperatura de 330°C. (a) Indicação que o aumento no tamanho médio dos degraus ocorreu provavelmente pela difusão térmica de pares As-Mn concomitante com a dessorção de alguns átomos de As. (b) Observa-se que as linhas mostradas em (a) correspondem à formação de bordas instáveis e não propriamente a linhas de átomos de As.**

#### *4.3.4. Propriedades magnéticas*

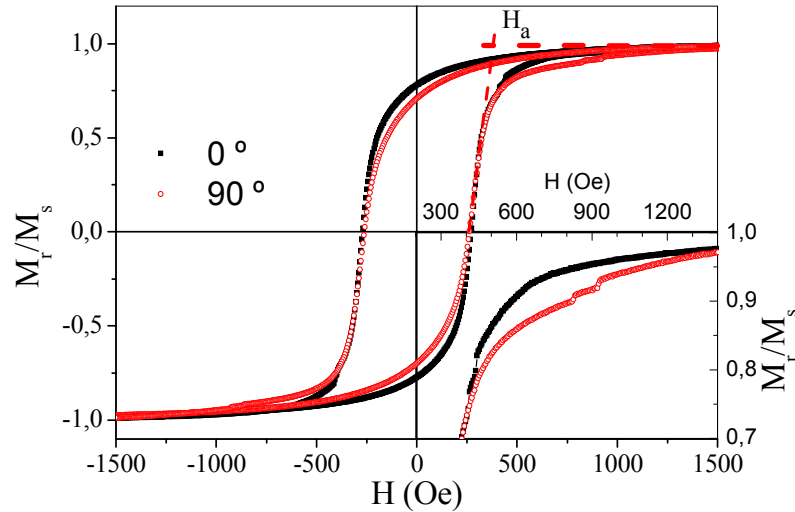
Aqui são apresentados estudos da anisotropia magnética das amostras em temperatura ambiente com um magnetômetro de gradiente de força alternada (AGFM), com campo magnético aplicado paralelo ao plano do filme. Também são apresentadas medidas de magnetização com um magnetômetro SQUID (Quantum Design MPMS 5S), operando em um intervalo de temperatura entre 10 K e 400 K e campo magnético aplicado paralelo ao plano do filme.

##### **AGFM**

As medidas com o AGFM foram realizadas com campo magnético aplicado em diferentes orientações azimutais, a partir da direção  $[011]$  do GaAs, que é paralela à borda dos degraus. Denominando por  $\theta = 0^\circ$  o ângulo entre a direção do campo

magnético aplicado e a direção  $[0\bar{1}1]$ , foram feitas diversas curvas de magnetização versus campo magnético ( $M \times H$ ) girando-se a amostra de  $\Delta\theta = 30^\circ$  entre cada medida.

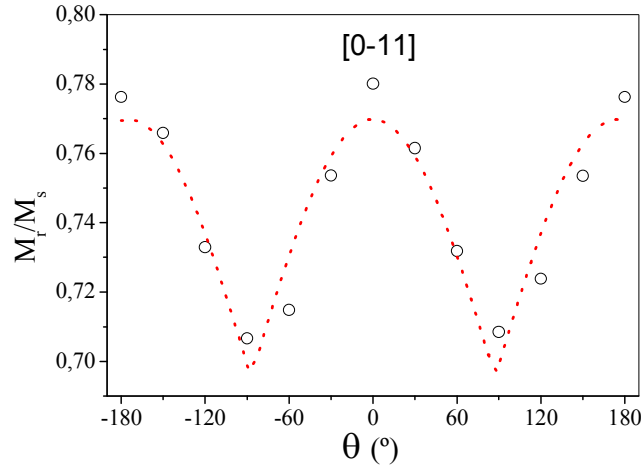
A Figura 4-10 apresenta dois ciclos de histerese magnética normalizados, obtidos do filme crescido a 300 °C e com campo magnético aplicado ao longo do plano, indicando o comportamento ferromagnético da amostra. Em detalhe, no quadrante inferior direito da mesma figura, é mostrada uma ampliação em escala das curvas, onde é possível verificar a presença de pequenos saltos nas curvas, característicos do efeito Barkhausen, em aproximadamente 400 Oe para  $0^\circ$  e 900 Oe para  $90^\circ$ . Este efeito caracteriza-se pela mudança súbita de tamanho ou rotações incoerentes de domínios magnéticos <sup>163</sup>.



**Figura 4-10 – Curvas  $M \times H$  medidas a partir da amostra com temperatura de substrato 300°C. As medidas foram realizadas com campo aplicado paralelo ( $\theta = 0^\circ$ ) e perpendicular ( $\theta = 90^\circ$ ) as bordas dos degraus. Em detalhe uma ampliação em escala mostrando a presença do efeito Barkhausen.**

Uma análise mais detalhada da razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação,  $M_r/M_s$ , em função do ângulo  $\theta$  revela uma dependência que segue uma lei módulo do cosseno (Figura 4-11), com período de  $180^\circ$  entre os eixos fáceis. Isso indica uma anisotropia uniaxial presente no filme, com eixo de magnetização fácil paralelo à borda dos degraus ( $[0\bar{1}1]$ ). Filmes de MnAs depositados sobre substratos GaAs(111) nominais apresentam anisotropia efetiva perpendicular ao plano, com predominância do termo magnetocristalino, sendo de difícil detecção por

AGFM a anisotropia paralela ao plano <sup>162</sup>. Porém a acumulação dos degraus induz uma anisotropia de forma que, neste sistema, apresenta eixo fácil paralelo à borda dos degraus.



**Figura 4-11** Curva de  $M_r/M_s$  em função do ângulo  $\theta$  para a amostra crescida com 300°C. As medidas são realizadas com o campo magnético aplicado no plano do filme em diferentes posições angulares medidas em relação à direção  $[0\bar{1}1]$  do GaAs.

Este tipo de anisotropia em sistemas vicinais já foi relatada por V. Usov et. al. <sup>163</sup>, que mostra que a constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$  pode ser obtida a partir das curvas experimentais, através de uma relação entre o campo de anisotropia  $H_a$  (definido como o campo magnético necessário para saturar a magnetização na direção difícil. Adotamos a determinação gráfica de  $H_a$ , conforme mostrado na Figura 4-10) e a magnetização de saturação ( $M_s$ ):

$$K_{eff} = \frac{H_a M_s}{2}$$

Com isso, obtêm-se a  $K_{eff}$  no eixo difícil em torno de  $9,45 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ . De acordo com Usov, a anisotropia uniaxial em sistemas vicinais é reduzida com o aumento da espessura do filme. Com isso é possível entender a pequena diferença entre as curvas obtidas com campo aplicado ao longo dos eixos de magnetização fácil ( $0^\circ$ ) e difícil ( $90^\circ$ ).

A Figura 4-12 mostra uma relação entre as curvas de anisotropia, obtidas em temperatura ambiente, de três amostras crescidas em diferentes temperaturas de

substrato. As curvas estão deslocadas no eixo de intensidade para melhor visualização e análise qualitativa. Em princípio, nota-se que quanto maior a temperatura mais a curva  $M_r/M_s$  aproxima-se da lei  $\cos \theta$  proposta, e mais nítida é a manifestação da anisotropia uniaxial. Analisando estas amostras com base nas imagens STM mostradas na Figura 4-7, é possível verificar que a anisotropia uniaxial é favorecida para menores tamanhos de degraus (amostra com 300°C). De acordo com Qiu et. al.<sup>164</sup>, esta dependência ocorre porque a presença de degraus quebra a simetria da rede, responsável pela anisotropia magnetocristalina. Portanto, o grau de quebra de simetria depende da densidade de degraus que, no nosso caso, é alterada pela mudança na temperatura de crescimento.

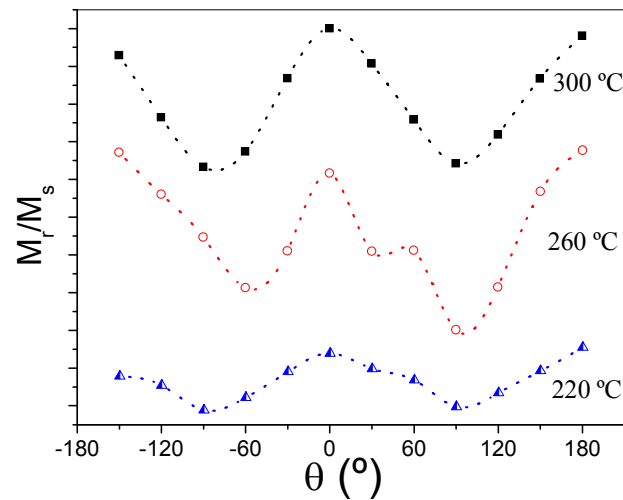


Figura 4-12 – Curva de  $M_r/M_s$  em função de  $\theta$  medido em relação à direção  $[011]$  do GaAs para as amostras crescidas com três diferentes temperaturas de substrato.

### **SQUID**

Na sua forma massiva, o MnAs apresenta uma transição abrupta da fase hexagonal ferromagnética para a fase ortorrômbica paramagnética, em aproximadamente 40 °C (313 K). Porém, o crescimento epitaxial sobre um substrato GaAs(111) nominal cria campos de tensão nas primeiras monocamadas do filme, o que estende a transição de fase magnética através da coexistência das duas fases. Como resultado, observa-se uma transição magnética suave entre 310 K e 335 K.

A Figura 4-13(a) mostra curvas do momento magnético em função da temperatura,  $\mu$ T, obtidas em protocolo *zero-field-cooling* (ZFC) sob diferentes campos magnéticos aplicados na amostra crescida a 260 °C. Em detalhe, na mesma figura, são mostradas curvas diferenciais  $d\mu/dT$  em função da temperatura, que evidenciam melhor as diferentes fases magnéticas:

- A partir de 190K até ~280K a amostra apresenta um comportamento ferromagnético em todos os campos aplicados. Entre 280K e 330K ocorre uma forte diminuição na magnetização da amostra, indicando a transição entre as fases ferro e paramagnética.
- Em temperaturas abaixo de 190K, também aparece uma perda de magnetização (Figura 4-13(b)), mas agora somente para as medidas realizadas em 500 Oe e 800 Oe. Esta diminuição no momento magnético medido não é verificada em filmes crescidos sobre substratos nominais.

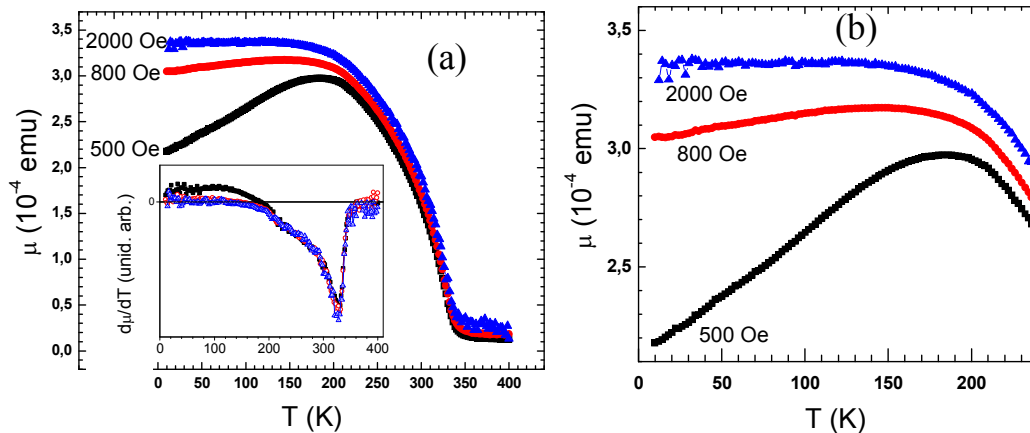


Figura 4-13 – Curvas de magnetização ZFC em diferentes campos magnéticos aplicados.

A Figura 4-14 mostra um diagrama de fases magnéticas obtido por N. Menyuk et. al.<sup>165</sup>, submetendo o MnAs à pressões de até 12 kbars em temperaturas variando entre 60K e 500K. Nele é possível verificar a existência de uma fase, chamada metamagnética (meta 1), em temperatura entre 100 e 200 K sob pressões superiores a 3 kbars. No trabalho, esta fase meta é identificada como uma fase antiferromagnética originada pela alta pressão a que é submetido o sistema.

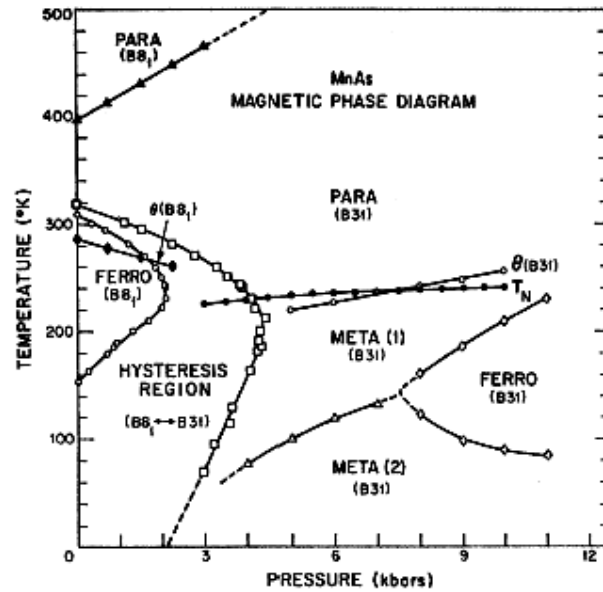


Figura 4-14 – Diagrama de fases magnéticas do MnAs em função da temperatura e da pressão hidrostática a que é submetido a amostra massiva <sup>165</sup>.

Estes resultados indicam que os campos de tensão que governam o crescimento deste tipo de sistema (seção 4.3.2) alteram o seu comportamento magnético. Em filmes MnAs epitaxialmente crescidos sobre GaAs(111) nominais, a tensão a que é submetido o sistema depende da relação de epitaxia adotada pelo filme, que relaxa para seu próprio parâmetro de rede após o crescimento de algumas monocamadas ( $\sim 10\text{\AA}$ ) <sup>162</sup>. Porém, os campos de tensão que governam o crescimento em superfícies vicinais parecem preservar seus efeitos até espessuras de filme maiores, criando duas características importantes. Primeiro, o aumento da faixa de temperatura em que ocorre a coexistência das fases ferro e paramagnética, com a diminuição do ponto mínimo desta faixa de 310K para 190K. Em segundo lugar, o possível surgimento de uma fase antiferromagnética em temperaturas abaixo de 200K.

#### 4.4 Conclusões

O crescimento epitaxial de MnAs sobre GaAs(111)B vicinal gera uma superfície composta por terraços que não preservam as dimensões da superfície GaAs original, mas preservam a anisotropia na direção  $[0\bar{1}1]$ . As análises das imagens STM indicam que o crescimento é governado por campos de tensão que competem com as energias superficiais e geram dois regimes termodinâmicos distintos, um favorecendo a formação de terraços largos para  $l_D < l$  (para  $T < 240^\circ\text{C}$ ) e o outro favorecendo o crescimento de degraus menores para temperaturas acima de  $240^\circ\text{C}$ .

Medidas magnéticas  $M \times H$  utilizando um magnetômetro AGFM mostram que a amostra crescida a  $300^\circ\text{C}$  apresenta uma curva de anisotropia no plano mais proeminente em relação as outras. Ela apresenta um comportamento que segue uma lei de  $\cos(\theta)$  para  $M_r/M_s$ , indicando que a acumulação dos degraus induz uma anisotropia de forma que, neste sistema apresenta eixo fácil paralelo às bordas. Comparada às outras amostras, nota-se que a densidade de degraus aumenta a anisotropia uniaxial do sistema, indicando que esta propriedade pode ser controlada pela temperatura do substrato durante o crescimento.

Medidas por magnetometria SQUID, mostram que os campos de tensão, que governam o crescimento em superfícies vicinais, aumentam a faixa em que ocorre a transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética. Em adição a isto, ainda é verificada a presença de uma fase antiferromagnética em temperaturas abaixo de  $200\text{K}$ .

A anisotropia magnética induzida pela acumulação de degraus faz com que este tipo de sistema desperte grande interesse devido a sua possível aplicação em dispositivos baseados em efeito TMR. Agora conhecendo os efeitos da temperatura do substrato nas suas propriedades magnéticas, um próximo passo importante será a compreensão dos efeitos da espessura do filme. E então, a partir daí, o desenvolvimento de junções túnel para caracterização da magnetoresistência.

# Capítulo 5

## Conclusões gerais

### 5.1 Comentários iniciais

Conseguimos mostrar neste trabalho que o crescimento por MBE pode ser usado para preparar de forma controlada os seguintes sistemas granulares: *clusters* magnéticos de ferro no interior dos semicondutores GaSe e ZnSe. O primeiro sistema foi crescido pela co-deposição das partículas de Fe na matriz GaSe, enquanto o segundo sistema foi produzido pelo depósito alternado de camadas ultra-finas de Fe e a matriz ZnSe. Em ambos os casos foram estudados os efeitos da variação de parâmetros como temperatura de substrato e quantidade de Fe incorporada.

Outro assunto enfocado foi o estudo do crescimento de filmes finos de MnAs sobre substrato de GaAs(111)B vicinal. Foram verificados os efeitos da variação da temperatura do substrato nos modos de crescimento deste metal sobre um substrato vicinal e, também sobre a influência desta vicinalidade no comportamento magnético do filme epitaxial.

Serão resumidas, a seguir, as principais conclusões sobre estes três estudos que foram apresentados nos Capítulos 2, 3 e 4.

### 5.2 Sistema granular GaSe-Fe

Mostrou-se, no Capítulo 2, a evolução das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas de epicamadas GaSe crescidas por MBE com diferentes quantidades de Fe. Demonstrou-se a formação de nanopartículas de Fe metálico imerso na matriz GaSe crescida sobre GaAs(111)B. Nanopartículas de Fe exibem um comportamento superparamagnético a temperatura ambiente com fraca ou nenhuma interação magnética. Forte desordem estrutural causada por defeitos no GaSe é



progressivamente observada pelo aumento da incorporação de Fe através de análises XRD e TEM. A incorporação de Fe é seguida pela sua segregação e aglomeração sem evidência de reações químicas com GaSe para temperaturas de crescimento abaixo de 655K. De acordo com análises por XRD, a integridade do GaSe ao longo da direção de crescimento é mantida mesmo para altas temperaturas de substrato, enquanto difração de elétrons mostra a formação de um cristal GaSe mosaico. Isto indica que a presença do Fe reduz a coerência lateral do GaSe, sem evidência da intercalação de Fe entre as lamelas Se-Ga-Ga-Se ou da formação de um composto intermediário. Como o crescimento do GaSe segue, predominantemente, uma cinética camada-por-camada, com o acúmulo de sucessivas lamelas  $\text{Ga}_2\text{Se}_2$  decorrente da limitação do sobre-crescimento lateral por defeitos e bordas de terraços de defeitos, admite-se que a segregação, aglomeração e acúmulo de átomos de Fe entre folhas lamelares de GaSe promove a formação de grãos cristalinos de GaSe. Esta descrição é apoiada pela evidência experimental da estrutura lamelar composta por grãos cristalinos justapostos em torno de partículas ricas em ferro, conforme observado por análise TEM. Dentro deste cenário, os resultados das medidas CL indicam a manutenção do caráter semiconductor do filme, à temperatura ambiente, mesmo para as amostras com incorporação de Fe da ordem de 22 at. %.

### 5.3 Sistema granular ZnSe-Fe

No Capítulo 3 foi demonstrada a viabilidade do crescimento de filmes ultra-finos de Fe sobre substratos ZnSe em altas temperaturas de substrato – 180°C e 240°C – sem evidências da formação de compostos intermediários. O crescimento de finas camadas de Fe ( $< 7\text{\AA}$ ) gera ilhas anisotropicamente orientadas com comprimento  $L_1$  ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  maior do que o comprimento  $L_2$  ao longo da direção  $[110]$ . Esta anisotropia pode ser resultante de uma possível ligação dos primeiros átomos de Fe com ligações  $sp^3$  pendentes na camada Se exposta pela reconstrução  $c(2\times 2)$  do ZnSe e é favorecida para temperaturas de substrato superiores.

A ordem estrutural do sistema durante o seu crescimento é profundamente afetada pelo aparecimento de discordâncias geradas pelo acúmulo de energia dado pelo pequeno descasamento de rede entre filme e substrato. Medidas HRTEM e EELS mostram a formação de partículas de Fe imersas na matriz ZnSe(001) sem indícios de formação de compostos intermediários. Curvas de histerese magnética e ZFC-FC por magnetometria SQUID revelam um comportamento típico da presença de um conjunto de pequenas partículas magnéticas com fraca interação e distribuição de tamanhos mais estreitas para a amostra crescida com 4Å em relação às com 2Å e 3Å. O volume médio por partícula, calculado a partir das curvas  $M \times H$  em estado superparamagnético, para a amostra com recobrimento nominal de 4 Å de Fe mostra a formação de aglomerados com  $53\text{nm}^3$ , que se encontra dentro da curva de distribuição medida por STM. Considerando o volume de  $34\text{ nm}^3$  obtido por STM para a amostra com 4Å, a constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{eff}}$ ), calculada a partir da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), é maior do que oito vezes o valor da constante de anisotropia magnetocristalina encontrado para o Fe massivo, sugerindo a presença de componentes adicionais de anisotropia magnética.

Com o objetivo de compreender melhor a presença destas componentes de anisotropia magnética em sistemas ZnSe-Fe encontram-se em andamento experimentos de ressonância ferromagnética (FMR)

Foram realizadas tentativas de medida de efeito TMR, porém a elevada resistência elétrica do sistema impossibilitou a obtenção de curvas que pudessem ser propriamente estudadas.

As propriedades físico-químicas do sistema ZnSe-Fe mencionadas durante o capítulo ainda tornam este sistema interessante tanto do ponto de vista da física fundamental como da tecnologia. Até o momento já existe um razoável controle no seu crescimento por MBE, com uma alta reprodutibilidade na formação das diferentes estruturas.

Especificamente em sistemas granulares ZnSe-Fe, provavelmente uma reestruturação em parâmetros como a diminuição da espessura das camadas ZnSe, resultando em junções túnel com resistências elétricas mensuráveis, seja necessária.

## 5.4 Epicamadas de MnAs sobre GaAs(111)B vicinal

A competição entre os campos de tensão, que governam o crescimento de MnAs sobre GaAs(111)B vicinal, e as energias superficiais geram dois regimes termodinâmicos distintos, um favorecendo a formação de terraços largos para  $l_D < l$  (para  $T < 240\text{ °C}$ ) e o outro favorecendo o crescimento de degraus menores para temperaturas acima de  $240\text{ °C}$ .

Estudos das propriedades magnéticas, com campo aplicado paralelo ao plano do filme, revelam uma forte dependência da anisotropia magnética com a densidade de degraus presente na amostra, sendo o eixo de magnetização fácil paralelo à borda dos degraus. Mostram, também, que os campos de tensão aumentam a faixa de temperatura em que ocorre a coexistência das fases ferro e paramagnética e fazem surgir a presença de uma fase antiferromagnética em temperaturas abaixo de  $200\text{K}$ .

## 5.5 Comentários finais

Conforme já mencionado na introdução, este trabalho de tese insere-se em um amplo projeto de pesquisa apoiado pelo Programa CAPES-COFECUB de cooperação internacional franco-brasileiro nº 356/01 intitulado “Estudo de sistemas híbridos FM/ZnSe (FM = Fe, FeCo e MnAs)” desenvolvido entre 2000 e 2004 e onde atuaram quatro grupos de pesquisa de quatro instituições :

- “*Laboratoire de Mineralogie et Crystallographie de Paris*” (LMCP) que, atualmente, recebe o nome de “*Institute de NanoScience de Paris*” (INSP) na “*Université Pierre et Marie Curie*”, em Paris, França.
- “*Unité Mixte de Recherche CNRS – Thales (ex-Thomson CSF)*”, com sede em Orsay, França
- Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento Física da Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos SP

- Laboratório de Nanoestruturas para Sensores, Universidade Federal do Paraná, em Curitiba PR

Cabe, portanto, dizer que o projeto CAPES-COFECUB beneficiou-se com a atuação de doutorandos (três brasileiros), que concretizaram um trabalho completo e ambicioso dentro de diferentes projetos de pesquisas, três deles inseridos nesta tese.

Convém salientar que este acordo permitiu também a formação acadêmico-científico, oferecendo aos doutorandos envolvidos um contato direto com a indústria de microeletrônica francesa através da “*Unité de Recherche CNRS – Thales*”.

No que se refere à perspectivas futuras, convém mencionar que a cooperação científica entre as equipes brasileiras e francesas, citadas acima, continua com vários trabalhos na área de sistemas híbridos metal semicondutor. Na própria UFPR também é possível dar uma continuidade às pesquisas, redirecionando projeto similar àquele realizado na dissertação de mestrado sobre sistemas híbridos granulares consistindo de filmes de ZnSe-Fe depositado sobre inox via eletroquímica junto ao Laboratório de Nanoestruturas para Sensores da UFPR <sup>166</sup>.

### 5.5.1 Trabalhos Publicados em periódicos

<sup>1</sup> A. R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, J.L. Guimarães, J.J. Klein, W.H. Schreiner, P.E.N. de Souza, A.J.A. de Oliveira, M.A.Z. de Vasconcellos, D. Demaille, M. Eddrief e V.H. Etgens. *Iron clustering in GaSe epilayers grown on GaAs(111)B*. **J. Phys.: Condens. Matter**. 18, 2006.

<sup>2</sup> O. Santini, A.R. de Moraes ; D.H. Mosca, P.E.N. Souza, A.J.A. de Oliveira, R. Marangoni, F. Wypych. *Structural and magnetic properties of Fe and Co nanoparticles embedded in powdered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. **Journal of Colloid and Interface Science**. 289, p. 63-70, 2005.

<sup>3</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, W. Schreiner, J.L. Guimarães, A.J.A. de Oliveira, P.E.N. de Souza, V.H. Etgens, M. Eddrief. *Magnetic properties of Fe clustering in GaSe epilayers on GaAs(111)B*. **J. Magn. Magn. Mater.** 272, p. 1551-1553, 2004.

- <sup>4</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, E. Silveira, N. Mattoso, W. Schreiner, A.J.A. de OLIVEIRA, M.A.Z. de Vasconcelos. *Growth and Properties of Electrodeposited ZnSe-Fe and ZnSe-Co Granular Films*. **J. Electrochem. Soc.** 150, p. 1, 2003.
- <sup>5</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, W. Schreiner, N. Mattoso, E. Silveira, . *Structural and chemical properties of ZnSe-Fe electrodeposited granular films*. **Braz. J. of Phys.** 32, p. 383-385, 2002.
- <sup>6</sup> A.R. de Moraes, E. Silveira, D.H. Mosca, N. Mattoso, Schreiner. *Surface-enhanced Raman scattering for magnetic semiconductor ZnSe : Fe hybrid structures*. **Phys. Rev. B.** 65, p. 17241, 2002.
- <sup>7</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, W. Schreiner. *Electrodeposition of ZnSe-Fe and ZnSe-Co granular films*. **Electrochemical And Solid State Lett.** 5, p. c11-c13, 2002.
- <sup>8</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, W. Schreiner, .A.J.A. de Oliveira, W.A. Ortiz. *Structure and magnetism of electrodeposited ZnSe Co granular films*. **Phys. B**, 320, p. 199-202, 2002.

#### 5.5.2 Trabalhos apresentados em eventos com resumo publicado

- <sup>1</sup> A.R. de Moraes, J.J. Klein, J.L. Guimarães, D.H. Mosca, W. Schreiner, A.J.A. de Oliveira, P.E.N. de Souza, V.H. Etgens, M. Eddrief, M.A.Z. de Vasconcelos. *Magnetic and chemical aspects of (GaSe)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> granular films*. In: At the Frontiers of Condensed Matter II, 2004, Buenos Aires. **Book of Abstracts of At the Frontiers of Condensed Matter II**, p. 28-29, 2004.
- <sup>2</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, W. Schreiner, J.L. Guimarães, A.J.A. de Oliveira, P.E.N. Souza, V.H. Etgens, M. Eddrief. *Magnetic properties of Fe clustering in GaSe epilayers on GaAs(111)B*. In: International Conference on Magnetism - ICM2003, 2003, Roma. **Abstract Book of International Conference on Magnetism**, p. 321, 2003.
- <sup>3</sup> A.R. de Moraes, W. Schreiner, D.H. Mosca, A.J.A. de Oliveira, P.E.N. Souza, V.H. Etgens, M. Eddrief. *Agglomerados de Fe em epicamadas de GaSe sobre GaAs(111)B*. In: **IV Escola Brasileira de Magnetismo 'Jorge André Swieca'**, 2003, São Carlos - SP, 2003.
- <sup>4</sup> A.R. de Moraes, E. Silveira, N. Mattoso, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, M.A.Z. de Vasconcelos, A.J.A. de Oliveira. *Microstructure characterization and magnetism of ZnSe-Fe and ZnSe-Co Granular Films*. In: **Evento de Microscopia e Microanálise no Mercosul- MICROMAT**, 2002, Curitiba. CD de resumos dos trabalhos apresentados, 2002.

- 
- <sup>5</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, W. Schreiner, W.A. Ortiz, A.J.A. Oliveira. *Estudo estrutural e magnético de filmes granulares ZnSe-Fe e ZnSe-Co eletrodepositados*. In: **III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca EBM2001**, 2001, Porto Alegre. Livro de Notas de Aula e Resumos, III Escola Brasileira de Magnetismo. Jorge André Swieca. Porto Alegre : UFSM. v. 1. p. 1-1, 2001.
- <sup>6</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, W. Schreiner, A.J.A. Oliveira. *Structure and magnetism of electrodeposited ZnSe-Co granular films*. In: **Fifth Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials, and their Application V LAW3M**, 2001, San Carlos de Bariloche. Book of abstracts V LAW3M. p. 93-93, 2001.
- <sup>7</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, W. Schreiner, N. Mattoso, E. Silveira. *Structural and chemical properties of Zn(Fe)Se electrodeposited granular films*. In: **10 th Workshop on Semiconductor Physics**, 2001, Guarujá-SP. Program & Abstracts of 10 th Workshop on Semiconductor Physics. p. 14-14, 2001.
- <sup>8</sup> A.R. de Moraes, D.H. Mosca, W. Schreiner, N. Mattoso, A.J.A. Oliveira. *Propriedades químicas e estruturais de filmes finos de ZnSe eletrodepositados*. In: **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2001, São Lourenço. Livro de Resumo do XXIV ENFMC. Curitiba : Gráfica Paym. v. 1. p. 406-406, 2001.
- <sup>9</sup> A.R. de Moraes, N. Mattoso, E. Silveira, W. Schreiner, A.J.A. de Oliveira, D.H. Mosca. *Magnetic Fe and Co nanoclusters immersed in ZnSe matrix*. In: **Workshop on High Magnetoresistance Materials**, 2001, Brasília. Workshop on High Magnetoresistance Materials, 2001.

Importante mencionar que, além dos trabalhos listados acima, o conteúdo apresentado nesta Tese possibilitou a geração de mais três artigos, ainda em fase de escrita. Um deles apresenta os resultados obtidos por STM no sistema MnAs/GaAs(111) vicinal. Outro artigo apresenta os resultados magnéticos obtidos e que ainda estão em fase de medida através de magnetometria SQUID e FMR. Um terceiro artigo, apresentará os avanços conquistados no crescimento do sistema granular ZnSe-Fe por MBE.

## Bibliografia

- <sup>1</sup> D. L. Smith, **Thin-Film deposition**. McGraw-Hill. 1995. p. 1.
- <sup>2</sup> W. Eberhardt. **Surf. Sci.**, 500, p. 242, 2002.
- <sup>3</sup> E. Romanus et. al. **J. Magn. Magn. Mater.** 252, p. 387, 2002.
- <sup>4</sup> C.R. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, R. **Adv. Mater.** 12, p. 417, 2000.
- <sup>5</sup> M. Zhan. **J. Nanopart. Res.** 3, p. 73, 2001.
- <sup>6</sup> A. Bourlinos, et. al. **Adv. Mater.** 13, p. 289, 2001.
- <sup>7</sup> M.T. Nguyen e A.F. Diaz. **Adv. Mater.** 6, p. 858, 1994.
- <sup>8</sup> R.H. Kodama, **J. Magn. Magn. Mater.** 200, p. 359, 1999.
- <sup>9</sup> I.K. Schuller, S. Kim, C. Leighton. **J. Magn. Magn. Mater.** 200, p. 571, 1999.
- <sup>10</sup> M.N. Baibich, et. al. **Phys. Rev. Lett.** 61, p. 2472, 1988.
- <sup>11</sup> J.S. Moodera et. al. **Phys. Rev. Lett.** 74, p. 3273, 1995. Artigo de revisão: J.S. Moodera e G. Mathon. **J. Magn. Magn. Mater.** 200, p. 248, 1999.
- <sup>12</sup> G.A. Prinz. **Science**. 250, p. 1092, 1990; ibidem: 282, p. 1660, 1998. G.A. Prinz, K. Hathaway. **Phys. Today**. 48, p. 58, 1995. Artigo de revisão: G.A. Prinz. **J. Magn. Magn. Mater.** 200, p. 57, 1999.
- <sup>13</sup> Aparentemente o termo “spintronic” foi empregado pela primeira vez por Lucent Technologies. Disponível em <<http://www.lucnet.com/press/0798/980731.bla.html>>. Acesso em 07 de novembro de 2005.
- <sup>14</sup> J.M. Mac Laren, W.H. Butler e X. Wang. **Phys. Rev. B**. 59, p. 5470, 1999.
- <sup>15</sup> J.M. Mac Laren, et. al. **J. Appl. Phys.** 83, p. 6521, 1999
- <sup>16</sup> D.H. Mosca, et. al. **J. Magn. Magn. Mater.** 223-230, p. 917, 2001
- <sup>17</sup> E.Y. Tsymbal, O.N. Mryasov e P.R. LeClair. **J. Phys. Condens. Matter**. 15, p. R109, 2003
- <sup>18</sup> S.A. Wolf, et. al. **Science**. 294, p. 1488, 2001
- <sup>19</sup> J.Q. Xiao, J. S. Jiang, e C.L. Chien. **Phys. Rev. Lett.** 68, p. 3749, 1992.
- <sup>20</sup> J.Q. Xiao. **IEEE Trans. Magn.** 29, p. 2688, 1993.
- <sup>21</sup> A.E. Berkowitz, et. al. **Phys. Rev. Lett.** 68, p. 3745, 1992.
- <sup>22</sup> A.E. Berkowitz. **IEEE Trans. Magn.** 30, p. 353, 1994.
- <sup>23</sup> H. Fujimori, S. Mitani e S. Ohomura. **Mater. Sci. Eng. B**. 31, p.219, 1995.
- <sup>24</sup> J. Inoe e S. Maekawa. **Phys. Rev. B**. 53, R11927, 1996.
- <sup>25</sup> Y.D. Park, et. al. **Appl. Phys. Letters**. 78, p. 2739, 2001

- 
- <sup>26</sup> S. Ye, et. al. **Appl. Phys. Letters**. 83, p. 3927, 2003
- <sup>27</sup> C. Tsang et. al. **IEEE Trans. Magn.** 30. p. 3801, 1984.
- <sup>28</sup> R.E. Scheuerlein et al. 2000 **IEEE ISSCC Digest of Technical Papers Cat.**, 128, nº 00CH37056, 2000.
- <sup>29</sup> P. Naji, et. al. Artigo apresentado na International Solid State Circuits Conference (2001)
- <sup>30</sup> R. Katti et. al. Artigo FD-04 apresentado na 8th Joint MMM-Intermag Conference, San Antonio, TX. 7 de janeiro de 2001.
- <sup>31</sup> J.M. Kikkawa e D.D. Awschalom. **Phys. Rev. Lett.** 80, p. 4313, 1998.
- <sup>32</sup> I. Malajovich, et. al. **Nature** . 411, p. 770, 2001
- <sup>33</sup> D.H. Mosca. Magnetismo em sistemas híbridos metal/semicondutor. In: III Escola Brasileira de Magnetismo, 2001, Porto Alegre-RS, Brasil. **Anais da III Escola Brasileira de Magnetismo**. 19, 2001.
- <sup>34</sup> L.F. Schelp. Tunelamento dependente de Spin. In: In: III Escola Brasileira de Magnetismo, 2001, Porto Alegre-RS, Brasil. **Anais da III Escola Brasileira de Magnetismo**. 17, 2001.
- <sup>35</sup> L. Thomas et. al. **Phys. Rev. Lett.** 84, p. 1816, 2000.
- <sup>36</sup> F. Rinaldi. **Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE)**. Disponível em [http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/forschung/jahresbericht/2002/ar2002\\_fr.pdf](http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/forschung/jahresbericht/2002/ar2002_fr.pdf). Acesso em 06 de abril de 2006.
- <sup>37</sup> A.J. Chiquito. **Rev. Bras. Ens. Física**. 21, p. 514, 1999.
- <sup>38</sup> K.E. Miyano, et. al. **Phys. Rev. B**. 43, p. 11806, 1991.
- <sup>39</sup> M. Jullière. **Phys. Lett.** 54, p. 225, 1975
- <sup>40</sup> N.F. Mott. **Proc. Phys. Soc.** 47, p. 571, 1931.
- <sup>41</sup> N.F. Mott. **Adv. Phys.** 13, p. 325, 1964.
- <sup>42</sup> J.M. MacLaren, et. al. **Phys. Rev. B**. 59, p. 5470, 1999
- <sup>43</sup> J.M. MacLaren, W.H. Butler e X.G. Zhang. **J. Appl. Phys.** 83, p. 6521, 1999
- <sup>44</sup> PH. Mavropoulos, N. Ppanikolau e P.H. Dederichs. **Phys. Rev. Lett.** 85, p. 1088, 2000.
- <sup>45</sup> T. Valet e A. Fert. **J. Magn. Magn. Mater.** 121, p. 378, 1993.
- <sup>46</sup> A. Fert e H. Jaffres. **Phys. Rev. B**. 64, p. 184420, 2001.
- <sup>47</sup> E. Reiger. **J. Appl. Phys.** 87, p. 5923, 2000
- <sup>48</sup> A. Filipe e A. Schuhl. **J. Appl. Phys.** 81, p. 4359, 1997
- <sup>49</sup> A. Filipe e A. Schuhl. **Appl. Phys. Lett.** 70, p. 129, 1997
- <sup>50</sup> B. Lepine et. al. **Appl. Surf. Sci.** 123-124, p. 319, 1998.



- 
- <sup>51</sup> D.H. Mosca, et. al. **J. Magn. Magn. Matter.** 226-230, p. 917, 2001.
- <sup>52</sup> J.S. Moodera, et. al. **Phys. Rev. Lett.** 74, p. 3273, 1995.
- <sup>53</sup> J.S. Moodera e G. Mathon. **J. Magn. Magn. Matter.** 200, p. 248, 1999.
- <sup>54</sup> E.Y. Tsymbal, O. N. Mryasov e P. R. LeClair. **J. Phys. Condens. Matter.** 15, p. R109, 2003.
- <sup>55</sup> S.D. Sarma. **American Scientist.** 89, p. 516, 2001
- <sup>56</sup> S.A. Wolf, et. al. **Science.** 294, p. 1488, 2001.
- <sup>57</sup> Z.N. Hu. J.Z. Wang e B.Z. Li. **J. Phys.: condens Matter.** 13, p. L215, 2001.
- <sup>58</sup> Uma revisão detalhada envolvendo spintrônica é encontrada em: **Semicond. Sci. Technol.** 17, p. 275-403, 2002
- <sup>59</sup> C. Kittel. **Rev. Mod. Phys.** 21, p. 541, 1949.
- <sup>60</sup> C.P. Bean e J.D. Livingston. **J. Appl. Phys.** 30, p. 120, 1959.
- <sup>61</sup> E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva e M. Knobel. **Phys. Rev. B.** 56, p. 6086, 1997.
- <sup>62</sup> B.J. Hickey, et. al. **J. Magn. Magn. Matter.** 147, p. 253, 1995.
- <sup>63</sup> C. Kittel. **Rev. Mod. Phys.** 21, p. 572-578, 1949
- <sup>64</sup> A.D.C Viegas et. al. **J. Appl. Phys.** 82, p. 3047, 1997
- <sup>65</sup> C.L. Chien. **J. Appl. Phys.** 69, p. 5267, 1991
- <sup>66</sup> L.J. Swartzendruber. **J. Magn.Magn. Matter.** 100, p. 573, 1991.
- <sup>67</sup> M. Knobel, et. al. Propriedades Magnéticas e de Transporte de Sistemas Nanocristalinos – Conceitos Básicos com um Exemplo Ilustrativo. In : III Escola Brasileira de Magnetismo, 2001, Porto Alegre-RS, Brasil. **Anais da III Escola Brasileira de Magnetismo.** 22, 2001.
- <sup>68</sup> A.P. Guimarães. **Rev. Brasileira de Ensino de Física.** 22, p. 382, 2000.
- <sup>69</sup> M. Knobel. **Rev. Brasileira de Ensino de Física.** 22, p. 387, 2000.
- <sup>70</sup> M. Beth e Y. Cheng. **J. Appl. Phys.** 75, p. 6894, 1994.
- <sup>71</sup> A.D.C. Viegas, et. al. **J. Appl. Phys.** 82, p. 3047, 1997.
- <sup>72</sup> C. Binns, et. al. **Phys. Rev. B.** 66, p. 184413, 2002.
- <sup>73</sup> H. Ohno. **Science.** 281, p. 951, 1998.
- <sup>74</sup> N. Romeo. **Nuovo Cimento Soc. Ital Fis. B.** 3, p. 103, 1973
- <sup>75</sup> A. Segura, et. al. **J. Appl. Phys.** 54, p. 876, 1983.
- <sup>76</sup> J. Martinez-Pastor, et. al. **J. Appl. Phys.** 62, p. 1477, 1987.
- <sup>77</sup> O. Lang, et. al. **E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference.** Reidel, Dordrecht, p. 2023, 1996.
- <sup>78</sup> PH.J. Kupecek, H. Le Person e M. Comte. **Infrared Phys.** 19, p. 263, 1979.

- 
- <sup>79</sup> C. Hirlimann, et. al. **Appl. Phys. Lett.** 55, p. 2307, 1989.
- <sup>80</sup> E. Bringuier, et. al. **Phys. Rev. B.** 49, p. 16971, 1994.
- <sup>81</sup> W.C. Eckhoff, et. al. **Appl. Phys. B: Lasers Opt.** 63, p. 437, 1996.
- <sup>82</sup> P.G. Costa, M. Balkanski e R.F. Wallis. **Phys. Rev. B.** 43, p. 7066, 1991
- <sup>83</sup> D.H. Mosca, et. al. **J. Appl. Phys.** 91, p. 140, 2002.
- <sup>84</sup> Imagem adaptada de Fachbereich Material Wissenschaft. Oberflächen-Forschung. Technische Universität Darmstadt. Disponível em <<http://www.tu-darmstadt.de/fb/ms/fg/ofl/materials/gase/gase.tud>>. Acesso em 25 de outubro de 2005.
- <sup>85</sup> W. Jaegermann, A. Klein e C. Pettenkofer. **Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces**. Disponível em [http://homepages.tu-darmstadt.de/~aklein/paper/2000\\_vdwereview.pdf](http://homepages.tu-darmstadt.de/~aklein/paper/2000_vdwereview.pdf). Acesso em 08 de março de 2004.
- <sup>86</sup> O. Lang, et. al. **J. Appl. Phys.** 75, p. 7805, 1994.
- <sup>87</sup> T. Ueno, et. al. **Appl. Surf. Sci.** 113-114, p. 33, 1997.
- <sup>88</sup> O. Lang. Ph.D Thesis. Freie Universität, Berlin, 1997.
- <sup>89</sup> K. Ueno, et. al. **Appl. Surf. Sci.** 113-114, p. 38, 1997.
- <sup>90</sup> N. Takayama, et. al. **Surf. Sci.** 244, p. 58, 1991.
- <sup>91</sup> D. Fargues, et. al. **Appl. Surf. Sci.** 65-66, p. 661, 1993.
- <sup>92</sup> O. Lang, et. al. **J. Appl. Phys.** 80, p. 3817, 1996.
- <sup>93</sup> C. Scott, et. al. **J. Vac. Sci. Technol. A.** 16, p. 2376, 1998.
- <sup>94</sup> A. Koëbel, et. al. **Phys. Rev. B.** 56, p. 12296, 1997.
- <sup>95</sup> L.T.Vinh, et. al. **J. Appl. Phys.** 81, p. 7289, 1997.
- <sup>96</sup> A. Amokrane, et. al. **Appl. Surf. Sci.** 123-124, p. 619, 1998.
- <sup>97</sup> S. Meng, B.R. Schroeder e M.A. Olmstead. **Phys. Rev. B.** 61, p. 7215, 2000.
- <sup>98</sup> K. Ueno, et. al. **Surf. Sci.** 267, p. 43, 1992.
- <sup>99</sup> L.E. Rumaner, J.L. Gray e F.S. Ohuchi. **J. Crystal Growth.** 177, p. 17, 1997.
- <sup>100</sup> T.M. Pekarek, et. al. **J. Appl. Phys.** 89, p. 7030, 2001.
- <sup>101</sup> M. Zerrouki, et. al. **Appl. Surf. Sci.** 166, p. 143, 2000.
- <sup>102</sup> Imagem adaptada de WebElementsTM Periodic Table (professional edition). Disponível em <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ga/Ga1Se1-12024112.html>. Acesso em 25 de outubro de 2005.
- <sup>103</sup> M. Zerrouki, et. al. **Appl. Surf. Sci.** 181, p. 160, 2001.
- <sup>104</sup> M. Eddrief et. al. **Phys. Rev. B.** 63, p. 094428, 2001
- <sup>105</sup> N. Jedrecy, R. Pinchaux e M. Eddrief. **Phys. Rev. B.** 56, p. 9583, 1997.

- 
- <sup>106</sup> A. Koëbel, et. al. **Phys. Rev. B.** 56, p. 12296, 1997.
- <sup>107</sup> J.F. Moulder, et. al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.** Physical Electronics, Inc. 1995. p. 252.
- <sup>108</sup> D.H. Mosca, et. al. **J. Appl. Phys.** 91, p. 140, 2002.
- <sup>109</sup> Y. Takemura, et. al. **J. Appl. Phys.** 81, p. 5177, 1997.
- <sup>110</sup> T. Takahashi, et. al. **J. Appl. Phys.** 83, p. 6533, 1998.
- <sup>111</sup> J. M. Torres, et. al. **J. Magn. Magn.** 242-245, 575 (2002).
- <sup>112</sup> O. Amcoff, T. Ericsson, **Zeits. Kristallographie.** 209, p. 197, 1994.
- <sup>113</sup> Y. Takemura, et. al. **J. Magn. Magn. Mater.** 177-181, p. 1319, 1998.
- <sup>114</sup> M. Ohyama e Y. Fujita. **Surface & Coatings Technology** 169-170, p. 620, 2003.
- <sup>115</sup> A. Continenza, S. Massidda e A.J. Freeman. **Phys. Rev. B.** 42, p. 2904, 1990.
- <sup>116</sup> V. Khishman, et. al. **J. Electrochm. Soc.** 139, p. 23, 1992.
- <sup>117</sup> C. Natajara et. al. **Thin Solid Films.** 237, p. 118, 1994.
- <sup>118</sup> R. Chandramohan, C. Sanjeeviraja e T. Mahalingam. **Phys. Stat. Sol. (a).** 163, R11, 1997.
- <sup>119</sup> H. Abad et. al. **J. Vac. Sci. Technol. B.** 13, p. 716, 1995.
- <sup>120</sup> L. Carbonell et. al. **J. Cryst. Growth.** 201/201, p. 502, 1999
- <sup>121</sup> S. Lankes, et. al. **J. Appl. Phys.** 80, p. 4049, 1996.
- <sup>122</sup> M. Mikami, et. al. **J. Cryst. Growth.** 140, p. 429, 1994
- <sup>123</sup> L.-M. Liu, et. al. **J. Vac. Sci. Technol. B.** 13, p. 2238, 1996.
- <sup>124</sup> H. Richter e G. H. Hewig. **7<sup>a</sup> PV, Specialist Conf.,** Denever, USA, p. 470, 1986.
- <sup>125</sup> P.O'Brien, et. al. **J. Chem . Soc. Dalton Trans.** p. 2491, 1996.
- <sup>126</sup> Z. Kantor e L.D. Laude. **J. Appl. Phys.** 80, p. 662, 1996.
- <sup>127</sup> V. Khishman, et. al. **J. Electrochem. Soc.,** 139, p. 23, 1992
- <sup>128</sup> J.J. Krebs, B.T. Jonker e G.A. Prinz. **J. Appl. Phys.** 61, p. 3744, 1987.
- <sup>129</sup> D.H. Mosca et. al. **J. Magn. Magn. Mat.** 226, 917, 2001.
- <sup>130</sup> A.R. de Moraes, et. al. **J. Electrochem. Soc.** 150, p. C625, 2003.
- <sup>131</sup> G.A.P. Ribeiro. **Propriedades magnéticas de partículas nanométricas de Fe e MnAs imersas em matrizes semicondutoras.** Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do DF-UFSCar. São Carlos – Brasil, março de 2003.
- <sup>132</sup> M. Marangolo et. al. **Phys. Rev. Lett.** 88, p. 217202, 2002.
- <sup>133</sup> F. Gustavsson et. al. **Phys. Rev. B.** 66, p. 024405, 2002
- <sup>134</sup> X. Jiang, A.F. Panchula e S.S.P. Parkin. **Appl. Phys. Lett.** 83, p. 5244, 2003.

- 
- <sup>135</sup> V.H. Etgens et. al. **Appl. Phys. Lett.** 75, 2108, 1999.
- <sup>136</sup> I. Malajovich et. al. **Phys. Rev. Lett.** 84, p. 1015, 2000.
- <sup>137</sup> V.H. Etgens et. al. **Appl. Phys. Lett.** 75, p. 2108, 1999.
- <sup>138</sup> F. Much et. al. Off-lattice Kinetic Monte Carlo Simulations of strained hetero-epitaxial growth. Apresentado no MFO Mini-Workshop on Multiscale Modeling in Epitaxial growth, Oberwolfach, 2004. Disponível em [{~much}](http://theorie.physik.uni-wuerzburg.de/~biehl). Acesso em 10 de janeiro de 2006.
- <sup>139</sup> C.H. Park e D.J. Chadi. **Phys. Rev. B.** 49, p. 16467, 1994.
- <sup>140</sup> D. Wolfframm et. al. **J. Cryst. Growth.** 216, p. 119, 2000.
- <sup>141</sup> F. Gustavsson. **Properties of Fe/ZnSe heterostructures. A step towards semiconductor spintronics.** Tese para o grau de Doctor of Philosophy in Physics apresentada na Universidade de Upsala. Upsala – Suécia. 2002.
- <sup>142</sup> M. Marangolo et. al. **Phys. Rev. B.** 70, 134404, 2004.
- <sup>143</sup> R. Bertacco et. al. **Phys. Rev. B.** 69, p. 054421, 2004
- <sup>144</sup> J. Stangl, V. Volý e G. Bauer. **Rev. Mod. Phys.** 76, p. 725, 2004.
- <sup>145</sup> Harald Brune. **Surf. Sci. Reports.** 31, p. 121, 1998.
- <sup>146</sup> J. M. Torres et. al. **J. Magn. Magn.** 242-245 p. 575, 2002.
- <sup>147</sup> V. Garcia et. al. **Phys. Rev. B.** 72, art. nº 081303, 2005
- <sup>148</sup> S. Sugahara and M. Tanaka. **Physica E.** 13, p. 582, 2002
- <sup>149</sup> S. Sugahara, et. al. **App. Phys. Lett.** 80, p. 1969, 2002
- <sup>150</sup> S. Sugahara, et. al. **J. Appl. Phys.** 89, p. 6677, 2001
- <sup>151</sup> Figura adaptada de H. Huang. **J. Computer-aided Mater. Des.** 9, p. 75, 2002
- <sup>152</sup> J. Stangl, et. al. **Rev. Modern. Phys.** 76, p. 725, 2004.
- <sup>153</sup> C. Duport, P. Nozières e J. Villain. **Phys. Rev. Lett.** 74, p. 134, 1995.
- <sup>154</sup> P. Müller e A. Saúl. **Surf. Sci. Rep.** 54, p. 157, 2004.
- <sup>155</sup> R.L. Schwoebel. **J. Appl. Phys.** 40, p. 614, 1969.
- <sup>156</sup> C. Duport, P. Nozières e J. Villain. **Phys. Rev. Lett.** 74, p.134, 1995.
- <sup>157</sup> J. Tersoff. **Phys. Rev. Lett.** 75, p. 2730, 1995
- <sup>158</sup> F. Liu et. al. **Phys. Rev. Lett** 80, p. 1268, 1998.
- <sup>159</sup> J. Myslivecek et. al. **Surf. Sci.** 520, p. 193, 2002.
- <sup>160</sup> F. Slanina, J. Krug e M. Kotrla. **Phys. Rev. E.** 71, 041605, 2005.
- <sup>161</sup> Poltini et al. **Phys. Rep.** 324, p. 271, 2000.
- <sup>162</sup> A. Ouergui. **Croissance épitaxiale de MnAs sur GaAs(111) et étude des reconstructions de la surface de MnAs.** Tese apresentada para a obtenção do

---

título de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6. Paris – França. 03 de dezembro de 2004.

<sup>163</sup> V. Usov, S. Murphy e I.V. Shvets. **J. Magn. Magn. Mater.** 283, p. 357, 2004.

<sup>164</sup> Z.Q. Qiu e S.D. Bader. **Surf. Sci.** 438, p. 319, 1999.

<sup>165</sup> N. Menyuk et. al. **Phys. Rev.** 177, p. 942, 1969.

<sup>166</sup> A.R. de Moraes. **Eletrodeposição e caracterização de sistemas granulares híbridos metal ferromagnético-semicondutor - ZnSe:Fe e ZnSe:Co.** Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências exatas da UFPR. Curitiba- Brasil, 22 de fevereiro de 2002 .